

Beitrag zum Mechanismus der Halogensubstitution

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Rolf Gross

aus Zurzach (Aargau)

Lörrach 1956

Buchdruckerei Karl Schahl

Beitrag zum Mechanismus der Halogensubstitution

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Rolf Gross

aus Zurzach (Aargau)

Lörrach 1956

Buchdruckerei Karl Schahl

Genehmigt von der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren
Dr. R. Wizinger und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 20. Dezember 1949

Der Dekan:
Prof. Dr. Max Geiger-Huber



Meinen lieben Eltern!



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548827_0145

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit am Institut
für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt wurde
und unter dessen liebenswürdiger Leitung sie stand,
möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen für
die vielen wertvollen Anregungen und seine allzeit tat-
kräftige Unterstützung.

Theoretischer Teil

Einfache aliphatische Aethylene addieren Halogenwasserstoff unter Bildung stabiler, nichtionoider Aethanderivate. Um aus diesen Verbindungen die Aethylene zurück zu erhalten, muss man zu den stärksten säureabspaltenden Mitteln greifen. Ganz anders verläuft die Reaktion jedoch, wenn statt der einfachen Aethylene solche genommen werden, deren α -C-Atom positiviert ist durch amphotere oder positivierende Auxochrome, sowie durch Kombinationen von positivierenden mit amphoteren Auxochromen. Amphotere Auxochrome sind Aryl- oder Vinylengruppen, positivierende sind Alkyle, die Gruppen CH_3O -, HO -, H_2N -, R_2N -, u. a. m.

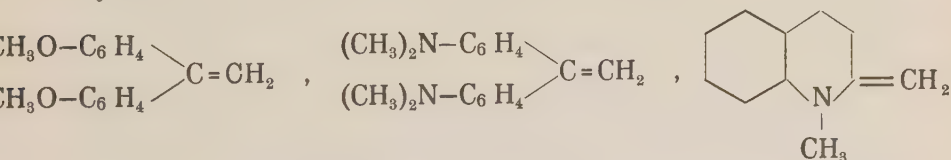
Die Reaktion verläuft dann nach folgendem Formelbild:



Dieser Mechanismus der Reaktion gilt nicht nur für den Fall, dass X ein Halogen ist, sondern X kann auch ClO_4^- , HSO_4^- , OCOCH_3^- usw. sein. X muss nur die Bedingung erfüllen, dass es in der Lage ist, negative Ionen zu bilden¹.

Es bilden sich also Verbindungen salzartigen Charakters, wobei das Proton der Säure nichtionoid an das β -C-Atom addiert wird. Wie weit sich das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichung einstellt, hängt einerseits davon ab, wie stark das Aethylen am α -C-Atom positiviert ist, andererseits wie stark die betreffende Säure ist. Oder mit anderen Worten: Je schwächer positiviert ein Aethylen am α -C-Atom ist, umso stärkere Säure muss angewendet werden, um das Gleichgewicht der Reaktion nach der rechten Seite zu verlagern.

Als Beispiele seien erwähnt das schwach positivierte Dianisylaethylen und das stärker positivierte Tetramethyldiaminodiphenylaethylen, sowie das sehr stark positivierte N-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin:



Dianisylaethylen bildet intensiv gefärbte Carbeniumsalze nur mit starken Säuren, wie H_2SO_4 , HClO_4 , HBr usw., dagegen nicht mehr mit Eisessig. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen gibt schon mit Eisessig ein intensiv blau gefärbtes Carbeniumsalz. N-Methyl-

¹ P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928).
R. Wizinger, J. pr. 154, 1—39 (1939).

α -methylen-dihydrochinolin bildet schon mit ganz schwachen Säuren salzartige Additionsprodukte, die sogenannten Chinaldiniumsalze. Diese lassen sich schon aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. Das Gleichgewicht liegt hier praktisch vollständig auf der Seite des Säureadditionsproduktes. Zur Isolierung des Aethylens muss schon Alkali zugesetzt werden.

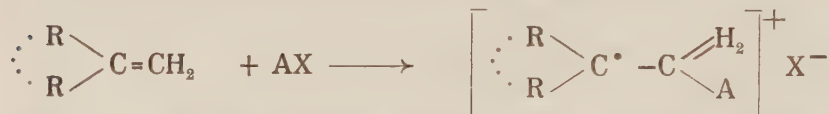
Um Missverständnissen vorzubeugen, sei auch an dieser Stelle betont, dass die Anwendung der Carbeniumschreibweise nur im Sinne einer Vereinfachung vorgenommen wird. Es sind noch andere extreme Verteilungsmöglichkeiten der Elektronen denkbar, wie z. B. die Immoniumsalzform bei den Chinaldiniumsalzen, oder die chinoide Extremform bei den Salzen aus Dianisyläthylen. Da dieselben aber für die folgende Behandlung nicht unbedingt immer wieder mitberücksichtigt werden müssen, wird im Interesse einer übersichtlichen Darstellung die Carbeniumextremform bevorzugt.

Die obigen Beziehungen sind nun nicht beschränkt auf Säuren allein, d. h. auf Stoffe des Typs HX, sondern gelten ganz allgemein für alle Verbindungen vom Typ AX, wobei vom Rest A nur gefordert wird, dass er sich nichtionoid an das β -C-Atom zu addieren vermag. AX kann z. B. sein:



Zahlreiche dieser Reaktionen sind von R. Wizinger und Mitarbeitern eingehend untersucht worden.

Der Mechanismus dieser Reaktion eines positivierten Aethylens mit einer Verbindung vom Typ AX hat folgendes Bild:



Genau wie ein Gleichgewicht besteht zwischen Methylcarbeniumsalz einerseits und Aethylen + Säure andererseits, besteht bei diesen in der Methylengruppe substituierten Methylcarbeniumsalzen ein Gleichgewicht im Sinne folgenden Formelbildes:



Bei stark positivierten Aethylenen liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des substituierten Methylcarbeniumsalzes. Bei schwach positivierten Aethylenen tritt weitgehend Abspaltung der Säure ein unter Bildung des substituierten Aethylens. Wir kommen also nicht wieder zum schwach positivierten Aethylen zurück, wie das beim Umsatz mit HX der Fall war. Dies ist aber derselbe Vorgang wie bei der Substitution am Benzolkern. Wir können also sagen, dass Aethylene mit mässig starker Positivierung, bei welchen das gebildete Carbeniumsalz freiwillig unter Abspaltung von HX, d. h. unter Substitution am β -C-Atom zerfällt, aromatischen

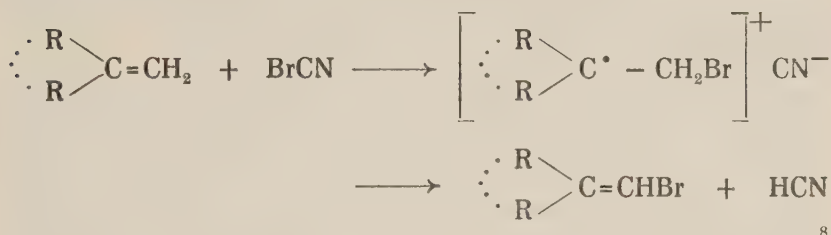
Charakter haben. Es ist nicht das Vorliegen eines Ringes die unerlässliche Voraussetzung für den aromatischen Zustand, sondern vielmehr die mässig starke Positivierung des α -C-Atoms in einem ungesättigten System. Dabei nimmt allerdings die Substitution am Benzolkern wegen der leichten Zugänglichkeit und der technischen Wichtigkeit des Benzols und vieler seiner Derivate eine überragende Rolle ein.

Ist das α -C-Atom stark positiviert, so liegt das Gleichgewicht so stark auf der Seite des Carbeniumsalzes, dass starke Alkalien notwendig sind, um die Säureabspaltung herbeizuführen.

Von den Substitutionsreaktionen wurden bis jetzt untersucht die Nitrierung², die Friedel-Crafts'sche Reaktion³, die Kupplung mit Diazoniumsalzen⁴, die Nitrosierung⁵ und zum Teil die Halogenisierung.

Von den Halogensubstitutionen mit den Halogenen selbst ist die Bromierung von Dianisylaethylen, Diveratrylaethylen und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen, sowie die Jodierung von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen untersucht⁶. Weiterhin auch die Bromierung und Jodierung von Methylendinaphtoxanthen⁷.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Einwirkung von Bromcyan und Jodcyan auf einige einseitig positivierte Aethylene. Sie verläuft beim Dimethyldiaminodiphenylaethylen und beim Tetramethyldiaminodiphenylaethylen nach dem Schema:



8

Das Halogen reagiert hier als positives Halogen, während das Cyan die Funktion des anionoiden Bestandteiles übernimmt.

Sehr wahrscheinlich wird also die Reaktion den gleichen Verlauf nehmen bei allen Verbindungen des Typs Cl-X, Br-X, J-X, wobei X eine Gruppe bedeutet, die den elektronegativen ionoiden Zustand einnehmen kann. Wir dürfen voraussetzen, dass auch bei Pseudohalogenen der gleiche Mechanismus gilt. Unter Pseudohalogenen werden dabei solche Verbindungen verstanden, wie (SCN)₂, (OCN)₂, (SeCN)₂. Die Chemie der Pseudohalogene ist eingehend in den vielen

² J. Bulich, Diss. Bonn 1933.

³ M. Coenen, Diss. Bonn 1935.

⁴ B. Cyriax, Diss. Bonn 1936.

⁵ K. Messner, Diss. Bonn 1936.

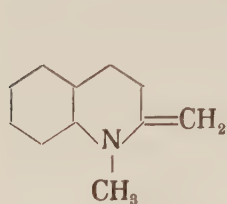
⁶ P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928).

⁷ R. Wizinger und Y. Al-Attar, Helv. 30, 189 (1947).

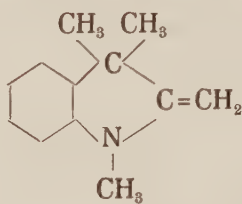
⁸ K. Dickhaus, Diss. Bonn 1933.

Veröffentlichungen von Birkenbach und Mitarbeitern behandelt⁹. Sie zeigen in ihrem chemischen Verhalten weitestgehend Analogie zu den Halogenen, ein Umstand, der wahrscheinlich auf Elektronengruppierungen in der äussersten Schale zurückzuführen ist.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, einerseits die Einwirkung des gemischten Halogens Chlorjod, ClJ, auf einseitig positivierte Aethylene, andererseits die bis anhin noch nicht bearbeitete Jodierung der stark positivierten Aethylene N-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin (I) und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischer'sche Methylenbase) (II) zu untersuchen:

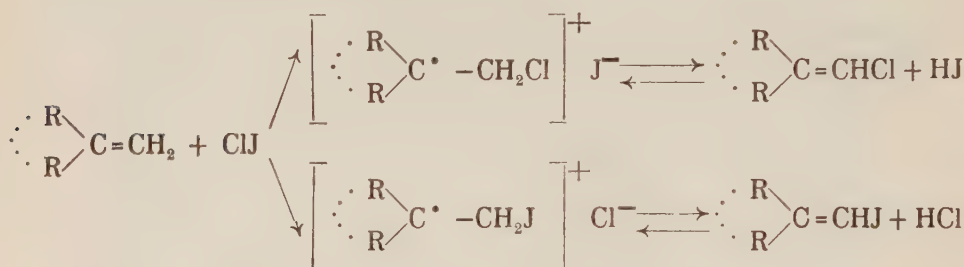


(I)



(II)

Für die Chlorjod-Einwirkung ergeben sich nach dem bisher Dargelegten zwei Reaktionsmöglichkeiten:



Aus der Tatsache, dass Jod leichter in den positiv ionoiden Zustand übergeht als Chlor, lässt sich erwarten, dass die Umsetzung nach dem zweiten Reaktionsmechanismus vorsieht. Die Beständigkeit der ionoiden Zwischenprodukte würde abhängen vom Grad der Positivierung des Aethylens.

Mit Chlorjod wurden die folgenden Aethylenderivate zur Reaktion gebracht:

Diphenylaethylen, Dianisylaethylen, Diveratrylaethylen, Tetramethyldiaminodiphenylaethylen, N-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin, und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin.

Für Dianisyl- und Diveratrylaethylen wurden verbesserte Vorschriften zur Herstellung in grösseren Mengen — einige hundert Gramm — ausgearbeitet. Bezüglich der Darstellungen dieser Aethylene sei auf die im experimentellen Teil angegebenen Methoden hingewiesen. Sämtliche Umsetzungen, sowohl diejenigen mit Chlorjod, wie mit Brom oder Jod, wurden immer unter vergleichbaren

⁹ Birkenbach und Mitarbeiter. Berichte: 1.—34. Mitteilung (1924—1938); 34. Mitteilung: Über Pseudohalogene B. 71, 1492 (1938).

Bedingungen vorgenommen, nämlich in absolutem Aether, wobei ausserdem für sehr guten Feuchtigkeitsausschluss gesorgt wurde.

Mit Chlorjod, wie auch mit Jod, wurde bei Diphenylaethylen und Dianisylaethylen keinerlei Einwirkung beobachtet, und zwar trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen, in Bezug auf Lösungsmittel und Zeitdauer. Auch Zusätze von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erwiesen sich als unwirksam, obwohl Gegenwart von Säure bei anderen Substitutionsreaktionen verschiedentlich fördernd wirkte. Es wurde keinerlei Auftreten von Farbe wahrgenommen, welches auf eine Bildung von Carbeniumsalzen hätte schliessen lassen, vor allem aber wurde beim Aufarbeiten immer das unveränderte Aethylen zurückerhalten.

Bei Diveratrylaethylen konnte bei der Einwirkung von Chlorjod in Benzol eine schwache Färbung beobachtet werden, die aber nach ganz kurzer Zeit wieder verschwand. Nach dem Aufarbeiten wurde aber auch hier wieder reines Diveratrylaethylen erhalten.

Beim Zusammengeben der aetherischen Lösungen von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und Chlorjod wurden sofort auffallende dunkelgrüne Niederschläge erhalten, und zwar unabhängig von der angewendeten Menge Chlorjod. Beim Versuch, die Ausfällungen zu fassen, zeigte es sich aber, dass die Produkte je nach der angewendeten Menge Chlorjod verschiedene Eigenschaften aufwiesen. Niederschläge, die durch Einwirkung von weniger als $2\frac{1}{2}$ Molen Chlorjod auf ein Mol Aethylen entstanden waren, zersetzten sich beim Absaugen sehr rasch. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war umso grösser, je geringer die Menge Chlorjod war. Dasjenige Produkt, das durch Einwirkung von drei Aequivalenten Chlorjod erhalten wurde, erwies sich als beständig. Das Filtrat war praktisch farblos, was darauf hindeutete, dass alles Chlorjod verbraucht wurde. Beim Eindampfen des Filtrats entwichen allerdings Chlอร์ดämpfe. Diese wurden in Wasser eingeleitet; bei Zugabe von KBr oder KJ-Lösung und Ausschütteln mit Benzol liess sich einwandfrei freies Brom bzw. freies Jod nachweisen.

Wurde die Menge Chlorjod über drei Aequivalente hinaus gesteigert, so war das Filtrat deutlich braun. Ein anderes Produkt, als das mit drei Aequivalenten Chlorjod erhaltene, fiel dabei nicht an.

Die Analyse des Additionsproduktes ergab die Summenformel $C_{18}H_{22}N_2ClJ_3$. Durch Anwesenheit von drei Jodatomen ist erklärt, warum drei Aequivalente Chlorjod angewendet werden müssen. Es hat sich anscheinend ein Perhalogenidion gebildet. Wie aus der Analyse eindeutig hervorgeht, kommen als solche nur J_3^- und $(ClJ_2)^-$ in Frage. Dass die beiden noch vorhandenen Chloratome des Chlors nicht addiert wurden, bestätigte die Tatsache, dass beim Erwärmen und Einengen des Filtrates gegen das Ende hin das Entweichen von Chlorgas eindeutig bewiesen werden konnte. Um zu entscheiden, welches der beiden möglichen Perhalogenidionen tatsächlich entstanden war, genügt es auch festzustellen, ob Chlor oder Jod an die Aethylenbindung substituiert hat. Diese Konstitutionsaufklärung geschah auf zwei Wegen:

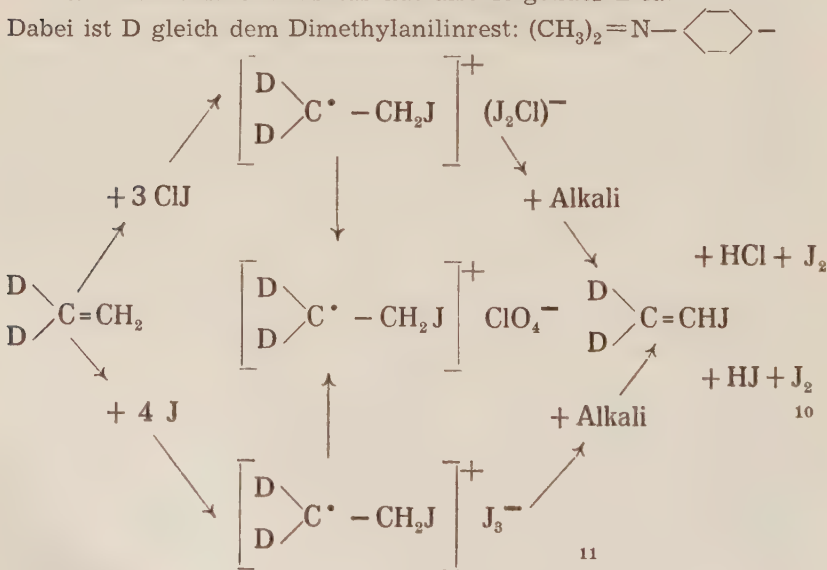
1. Es wurde aus dem Additionsprodukt $C_{18}H_{22}N_2Cl J_3$ mit Pyridin und Lauge die Säure und das dem Anion angelagerte Halogenmolekel abgespalten, und das so entstehende Aethylen vorsichtig mit Wasser ausgefällt.

Die Analyse des Aethylens ergab eindeutig die Summenformel $C_{18}H_{22}N_2J$. Es entstand also das schon bekannte Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen¹⁰, welches seinerseits durch Abspaltung von Jod und Jodwasserstoff aus dem schon früher bekannten Tetrajodadditionsprodukt des Tetramethyldiaminodiphenylaethylens¹¹ erhalten worden ist. Bei dieser Gelegenheit wurden zum ersten Mal auf dem Wege über das Tetrajodid grössere Mengen des Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylens hergestellt. Die Vorschrift wurde in den Einzelheiten besser ausgearbeitet. Ein Mischschmelzpunkt dieses Monojodaethylens mit dem aus dem Chlorjodadditionprodukt hergestellten zeigte keinerlei Depression.

2. Es wurde das dem Chlorjodadditionsprodukt entsprechende Perchlorat hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Additionsprodukt in Essigsäureanhydrid gelöst, und zu dieser Lösung nur soviel wässrige Na-perchloratlösung zugegeben, dass die resultierende Lösung immer noch eine solche von Säure in Anhydrid darstellte.

Die Analyse des Perchlorats bestätigte den vorigen Befund, sie ergab die Summenformel $C_{18}H_{22}N_2J.ClO_4$. Dasselbe Perchlorat konnte mit den gleichen Versuchsbedingungen auch aus dem Tetrajodadditionsprodukt erhalten werden. Beide Produkte schmelzen nicht bis 360°.

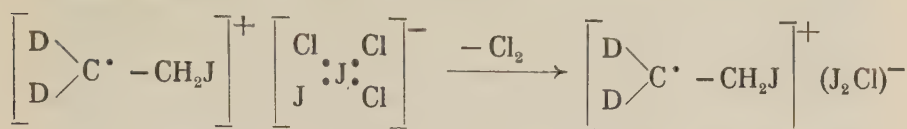
Der Reaktionsmechanismus hat also folgendes Bild:



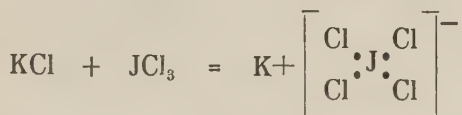
¹⁰ K. Dickhaus, Diss. Bonn 1938, S. 42.

¹¹ P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928).

Die Bildung des Anions $(J_2Cl)^-$ dürfte wohl so verlaufen, dass primär das Additionsprodukt von 2 Mol ClJ an das Aethylenjodchlorid entsteht:



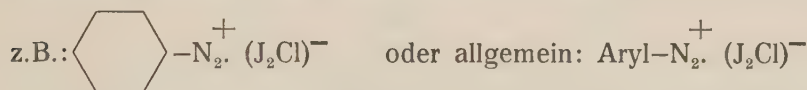
Das komplexe Anion $Cl^- (J_2Cl_2) = (J_2Cl_3)^-$ kann man sich auch zusammengesetzt denken aus $J^- (JCl_3)$; es wäre dem Ion $(JCl_4)^-$, welches sich z. B. bei der Addition von JCl_3 an KCl bildet, analog:



Der einzige Unterschied wäre der, dass ein Chloratom durch ein Jodatom ersetzt ist.

Es ist begreiflich, dass das Ion $(J.JCl_3)^-$ leicht Chlor abgibt zu $(J.JCl)^-$, zerfällt doch das Jodchlorid JCl_3 ausserordentlich leicht in $JCl + Cl_2$.

Salze mit dem Ion $(ClJ_2)^-$ führt übrigens Alfred Werner bereits auf¹², und er verweist auf die von A. Hantzsch untersuchten Polyhalogenide aromatischer Diazoniumverbindungen¹³:



Wird Tetramethyldiaminodiphenyl-jodaethylen in konzentrierter Salzsäure und Zinkchlorid erhitzt, so wird das Jod wieder abgespalten. Auf diese Reaktion wird weiter unten zurück zu kommen sein.

Anschliessend wurde das Verhalten des Tetramethyldiaminodiphenyl-jodaethylen gegen Jod, Chlorjod und Brom untersucht. Da alle hierbei entstehenden Additionsprodukte nicht in kristallinem Zustande erhalten werden konnten, erwies es sich als unerlässlich, peinlichst saubere Ausgangsmaterialien zu verwenden, um zu reinen Präparaten zu gelangen. Gerade bei Tetramethyldiaminodiphenyl-jodaethylen bereitet die Reindarstellung, vor allem in etwas grösseren Mengen, Schwierigkeiten. Dieses Jodaethylen hat nämlich die Eigenschaft, am Licht allmählich, schneller noch bei gelindem Erwärmen, sich zu einem intensiv grünen Körper zu verfärben. Diese Verfärbung tritt infolgedessen auch beim Umkristallisieren aus heissen Lösungsmitteln ein. Zur Gewinnung eines reinen Präparates muss von reinstem Tetramethyldiaminodiphenylaethylen

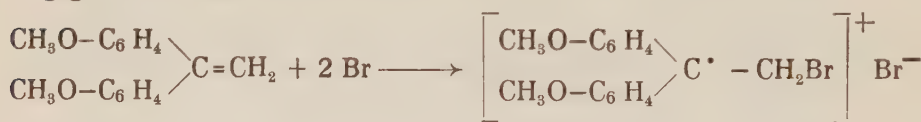
¹² A. Werner: Neuere Ansch. d. anorg. Chemie 3. Aufl., Braunschweig 1913. Seite 108.

¹³ A. Hantzsch, B. 28, 2754 (1895).

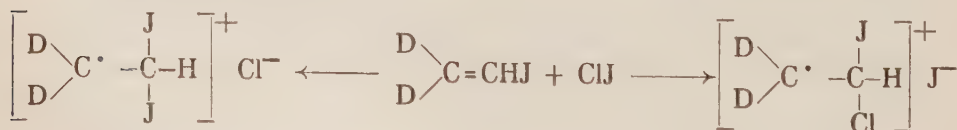
ausgegangen werden, und das schwach grünliche Rohprodukt des Jodaethylens vorsichtig aus Methanol umkristallisiert werden. Dabei wird nur in lauwarmem Methanol gelöst, und dann auf -20° abgekühlt.

Bemerkenswerter Weise vermag Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen Jod nicht mehr zu addieren. Wohl färbte sich die aetherische Lösung auf Zugabe von Jod nach einiger Zeit d'grün, aber dies trat auch ohne Jod ein. Die Schwächung des Additionsvermögens durch einen bereits vorhandenen β -ständigen Substituenten wurde schon verschiedentlich beobachtet; so stellte C. Bosshart ¹⁴ fest, dass die Einführung von einem Halogenatom, aber auch diejenige von anderen Substituenten — sogar von CH_3 — in die β -Stellung der asymmetrischen Diarylaethylene die Kuppelungsfähigkeit mit Diazoniumsalzen sehr erheblich abschwächt. Auf der gleichen Linie liegt die Beobachtung, dass Dianisyldibromäthylen, wie das Dianisyäthylen selbst, mit Brom eine vorübergehend intensive Violettfröbung gibt, während Dianisyldichloräthylen infolge Herabsetzung der Additionsfähigkeit diese Farb-reaktion nicht mehr zeigt.

Dieser Befund kann durch die folgenden Formelbilder wieder-gegeben werden.



Im Gegensatz zu Jod addiert sich Chlorjod an das Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen. Die Reaktion muss in Chloroform ausgeführt werden; aus den anderen benützten Lösungsmitteln fiel das Additionsprodukt harzartig aus. Das aus Chloroform erhaltene Produkt bildet ein intensiv dunkelgrünes Pulver, das sich in Eisessig mässig, in Alkohol schwer mit grünstichig blauer Farbe löst. Die Analyse zeigt, dass ein Molekel ClJ aufgenommen worden ist. Für dieses Additionsprodukt erscheinen, grundsätzlich wenigstens, zwei Konstitutionen denkbar:



¹⁴ C. Bosshart, Diss. Basel 1949.

Der gegebene Weg zur Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wäre die Abspaltung von Säure mit Pyridin oder Pyridin + Lauge, wie es in anderen Fällen schon zum Ziele führte. Im ersten Falle müsste ein β -Dijodaethylen, im zweiten ein β -Chlor- β -Jodaethylen erhalten werden. Leider wurden trotz vorsichtiger Arbeitsweise immer harzige Säureabspaltungsprodukte erhalten, die zu reinigen nicht gelang.

Da das Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen mit Jod allein nicht reagiert, könnte man vermuten, dass mit Chlorjod das Chlor in der β -Stellung addiert wird. Demgegenüber ist aber zu beachten, dass Chlorjod stärker polarisiert ist, als das Jodmolekel, sodass doch eventuell Jod sich am β -C-Atom addiert.

Bei äusserst sorgfältigem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit konnte in Chloroform auch das Bromadditionsprodukt erhalten werden. Es bildet wie das Chlorjodadditionsprodukt ein tiefgrünes Pulver mit ganz ähnlichen Lösungsfarben. Nach raschem sorgfältigem Verreiben der letzten Reste Chloroform im Hochvacuum bei gewöhnlicher Temperatur ist das Präparat längere Zeit beständig. Die Analyse ergab die Aufnahme von zwei Atomen Brom. Damit kommt nur die folgende Konstitution in Frage:



Leider gelang auch hier die Bromwasserstoffabspaltung zu Tetramethyl-diaminodiphenylbromjodaethylen nicht.

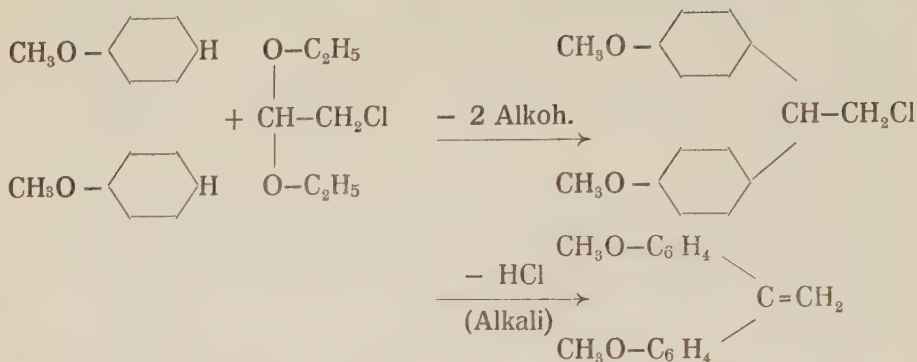
Die Einwirkung von Chlor auf Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen führte nur zu amorphen klebrigen Produkten. Hier macht sich auch die Tendenz zur Kernchlorierung bemerkbar, welche die Reaktion stört.

Das Tetramethyldiaminodiphenylbromaethylen verhält sich dem Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen völlig analog. Brom und Chlorjod wurden zu tief grünstichigblauen Farbsalzen addiert, während Jod nicht angelagert wurde. Die Additionsprodukte haben aber die Neigung ölig zu werden und sind ziemlich zersetzlich, sodass die Reindarstellung nicht gelang.

Arbeiten mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen leiden immer unter dem Umstande, dass dieses Präparat doch relativ schwer zugänglich, und damit teuer ist. Dianisyl- und Diveratryl-aethylen, sowie auch einige verwandte Substanzen, lassen sich ziemlich bequem und in grösseren Mengen darstellen durch Kondensation von Chlor- bzw. Brom-acetal mit den entsprechenden Phenolaethern und anschliessender Abspaltung von Halogenwasserstoff ¹⁵ z. B. :

¹⁵ Y. Al-Attar, Diss. Basel 1946.

Darstellung von Dianisylaethylen:

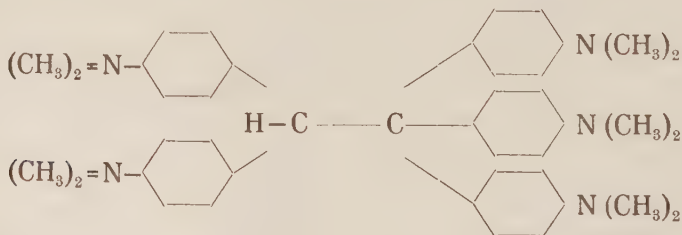


Für die Darstellung von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen ist der bisher einzig gangbare Weg die Einwirkung von Methylmagnesiumbromid oder -jodid auf Michler'sches Keton. Dies verbietet die Darstellung von mehreren hundert Gramm des Aethylens in einem Ansatz, wie es beim Dianisylaethylen ohne weiteres möglich ist. Ausserdem muss das Grignardreagens in etwa sechsfachem Überschuss angewendet werden, was eine höchst unangenehme Verteuerung mit sich bringt. Aus diesem Grunde war im Rahmen dieser Untersuchungen immer wieder versucht worden, das gewünschte Aethylen auf einfachere Weise zugänglich zu machen.

Im Jahre 1885 und 1887 haben O. Knofler und P. Boessneck ¹⁶ die Kondensationen von Chloralhydrat mit tertiären Aminen untersucht. Sie stellten fest, dass beim Stehenlassen von Chloralhydrat und Dimethylanilin in der Kälte ein Kondensationsprodukt 1:1 gebildet wird:

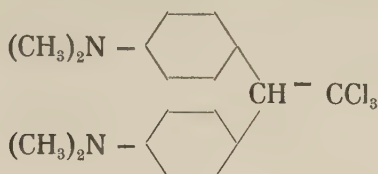


Bei Einwirkung von überschüssigem Dimethylanilin auf Chloralhydrat in der Hitze oder mit Zinkchlorid erhält man ein Kondensationsprodukt 1:5:



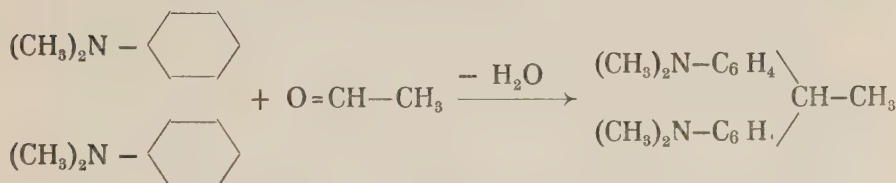
¹⁶ O. Knofler und P. Boessneck, B. 20, 3193 (1887);
P. Boessneck, B. 18, 1516 (1885).

Das in unsere Reihe gehörende Kondensationsprodukt 1 : 2



wurde dagegen nie isoliert.

Nun reagiert Chloralhydrat bekanntlich wesentlich stärker als Chlor- oder Brom-acetal und man konnte hoffen, durch geeignete Variation der Bedingungen vielleicht doch zum Ziele zu kommen. Diese Hoffnung erschien umso berechtigter, als die Kondensation von Dimethylanilin mit Acetaldehyd, die in saurer Lösung nur schlechte Ausbeuten liefert, mit 85⁰/iger Ausbeute gelingt, wenn man ein Mol Dimethylanilin, ein Mol Dimethylanilinchlorhydrat und die äquivalente Menge Paraldehyd auf 120⁰ im Autoklaven erhitzt. (R. Wizinger, Privatmitteilung):



Interessant ist, dass die Kondensation von Formaldehyd mit Dimethylanilin in verdünnter Säure durch Zusatz geringer Mengen Sulfanilsäure sehr günstig beeinflusst wird¹⁷.

Es wurde nun eine grosse Anzahl von Versuchsreihen durchgeführt, bei denen Lösungsmittel, Säurekonzentration, Temperatur und Druck innerhalb weiter Grenzen variiert wurden. Es wurde ohne und mit Zusätzen, wie Sulfanilsäure, ZnCl_2 , Na-acetat usw. gearbeitet. Niemals aber wurde das erwünschte Tetramethyldiaminodiphenyl- β -chloraethan resp. - β -Bromaethan gefasst.

Beim Studium der diesen Gegenstand betreffenden Literatur wurde in einer Arbeit von Oskar Doebner¹⁸, die sich mit der Kondensation von Aceton mit Dimethylanilin zu 2,2-Bis-dimethylanilino-propan befasst, folgende merkwürdige kleine Notiz gefunden:

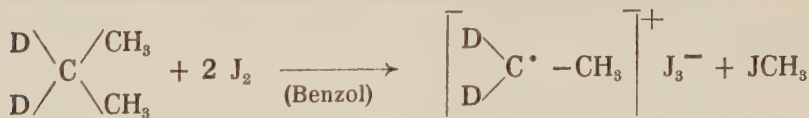
„Auch die Eigenschaft der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$, durch Spuren von Jod vorübergehend smaragdgrün gefärbt zu werden, findet sich hier, dieselbe tritt prägnant hervor, wenn man über mit Jod betreutes Fliesspapier die Lösung der Base in Alkohol oder Nitrobenzol fliessen lässt.“

Es musste also ein Farbsalz entstehen; wenn von der Möglichkeit abgesehen wird, dass die grüne Substanz einer bisher unbekannten

¹⁷ H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farben-chemie, 4. Aufl. Berlin 1938.

¹⁸ O. Doebner, B. 12, 810 (1879).

Verbindungsklasse angehören könnte, war es berechtigt, die Hypothese aufzustellen, dass eine Methylgruppe abgespalten wird und ein Salz unseres Tetramethyldiaminodiphenylaethylens entsteht:

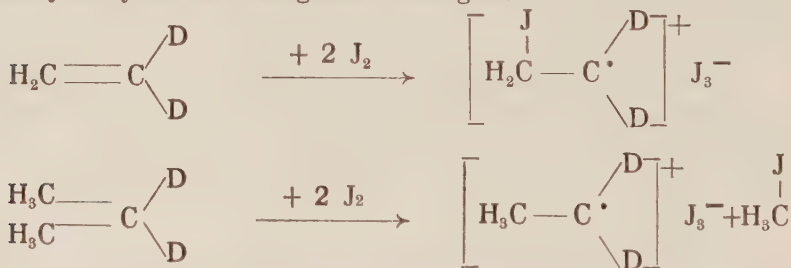


Das Problem schien einer kurzen Untersuchung wert. Es wurde nach der Angabe von Doebner Aceton mit Dimethylanilin im Bombenrohr mit ZnCl_2 bei 160° zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten am gewünschten Propanderivat sind gering — 30 % auf Dimethylanilin berechnet —, da als störende Nebenreaktion die Kondensation von Aceton mit sich selbst eintritt.

Obiger Hypothese entsprechend wurden nun zwei Moleküle Jod zur benzolischen Lösung des Propanderivates gegeben, und nach kurzer Zeit schied sich das Farbsalz zuerst in schönen schwarzen Flocken ab, die sich durch Umkristallisieren aus Eisessig in lange dunkelbraune Nadeln verwandelten. Die Analyse stimmte auf die angegebene Formel eines Trijodids. Die Rohausbeute betrug 85 %.

Durch Behandeln mit Pyridin und Alkali liess sich tatsächlich das Tetramethyldiaminodiphenylaethylen fassen. Leider sind die Ausbeuten an Reinprodukt bei der Umständlichkeit der Reinigung nicht gut. Für eine präparative Darstellung in grösseren Mengen ist die Methode zu teuer, doch lässt sich eine Weiterentwicklung denken durch Anwendung anderer aufspaltender Reagenzien. Vor allem aber ist die Reaktion sehr interessant.

Die Aufspaltung der Bindung zwischen dem Zentral-C-Atom und der Methylgruppe unter Bildung von Jodmethyl und dem salzartigen Trijodid erscheint vielleicht auf den ersten Blick ungewöhnlich. Im Grunde genommen aber haben wir es mit einer Reaktion zu tun, die der Anlagerung von Jod an das Tetramethylamino-diphenylaethylen sehr weitgehend analog ist:

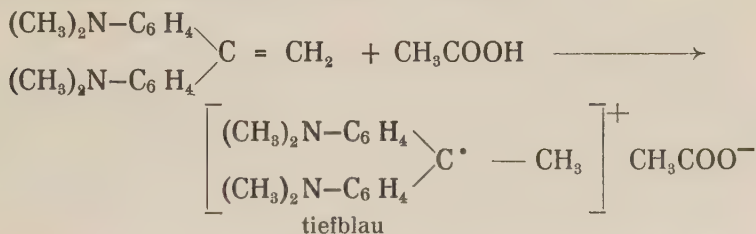


Bei der Einwirkung auf das Aethylen addiert sich Jod (J^+) an die doppelt gebundene CH_2 -Gruppe, während gleichzeitig das Anion J_3^- entsteht. Die Doppelbindung wird gelöst und geht in eine Einfachbindung über. Die grosse Additionsfähigkeit des β -C-Atoms, hängt, wie schon mehrfach betont, mit der Anwesenheit der auxochromen Gruppen am α -C-Atom zusammen. Im Propanderivat treten an die Stelle der doppelt gebundenen Methylengruppe

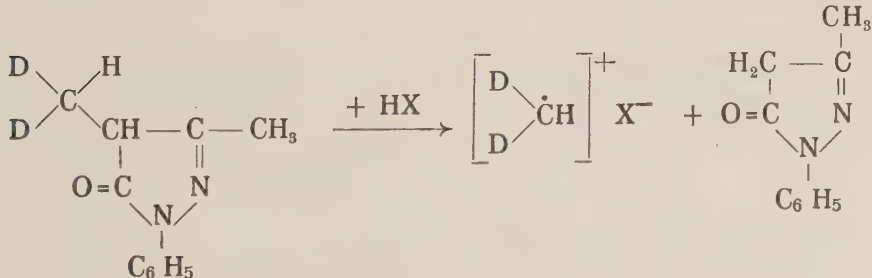
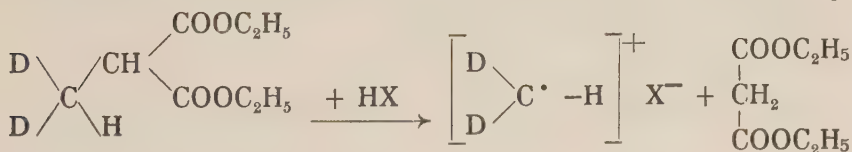
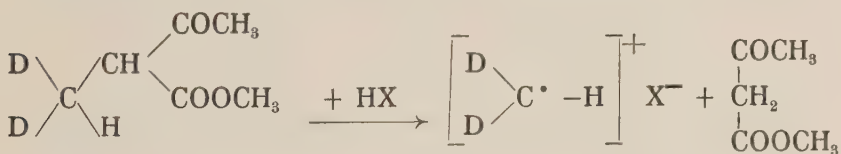
zwei einfach gebundene Methylgruppen. Unter dem Einfluss der α -ständigen auxochromen Gruppen haben sie weitgehend die gleiche Additionsfähigkeit (Nucleoaffinität) erhalten, wie das β -C-Atom des Aethylens. Ein Atom Jod wird nichtionoid addiert und es entsteht wieder das Trijodidion. Bei diesem Additionsvorgang wird genau wie bei der Addition an das Aethylen eine Bindung gelöst. Damit vollzieht sich die Abspaltung von Jodmethyl. Beim Aethylen hat die Methylengruppe den Substituenten Jod aufgenommen, beim Propan-derivat eine Methylgruppe.

Man kann mit einem etwas akzentuierten Ausdruck von einer Addition an die Einfach-bindung sprechen. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich eine ganze Reihe von Umsetzungen zusammenfassen und zum Mechanismus der Additionsreaktionen an einseitig positivierte Aethylene in Beziehung bringen.

Einseitig positivierte Aethylene addieren bekanntlich leicht Säure unter Bildung von Salzen, für welche u. a., wie mehrfach erwähnt, auch die Methylcarbeniumextremform möglich ist:

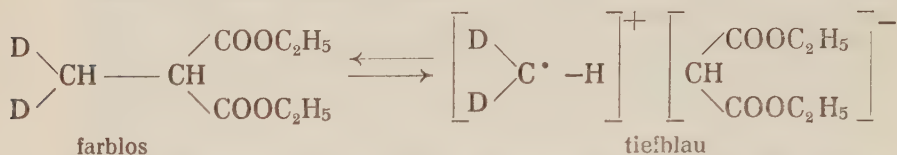


Diesem Vorgang analog sind folgende „Additionsreaktionen“¹⁹:
 Die Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ - ist gleich D

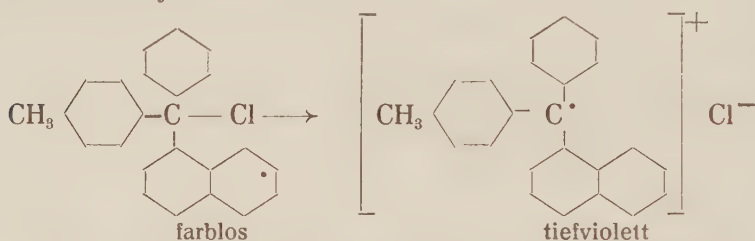


¹⁹ K. Dickhaus, Diss. Bonn 1938.

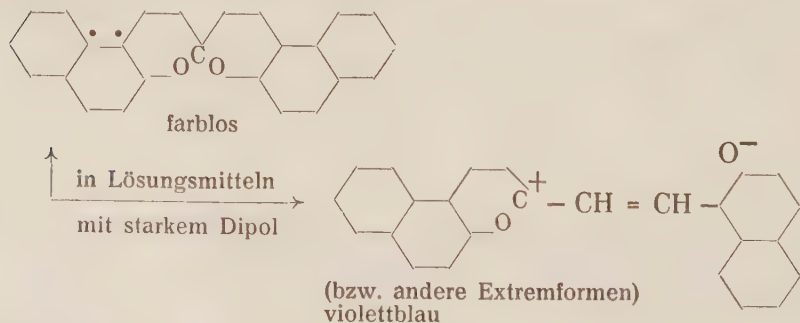
Wie bei der Säureaddition an das Aethylen wird auch in allen diesen drei Fällen die Bindung gelöst. Der Unterschied ist nur der, dass im Falle des Aethylens die Gruppe nach der Lösung der einen Bindung durch die zweite Bindung mit dem α -C-Atom verbunden bleibt. Diese Aufspaltung der einfachen Bindung Kohlenstoff-Kohlenstoff gelingt bei den angeführten Aethylenderivaten bereits mit Essigsäure. Dass die erhöhte Additionsfähigkeit des Protons auf die Polarisierung der C-C-Bindung zurückzuführen ist, ergibt sich auch an folgender interessanter Tatsache: In der Kälte lösen sich die erwähnten Verbindungen in Chlorbenzol farblos, in der Hitze aber ionisiert die Bindung auf und die Lösung wird tiefblau. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Es vollzieht sich folgender umkehrbarer Prozess:



Dieses reversible Aufionisieren einer Aethylenbindung ist grundsätzlich der gleiche Vorgang, wie das von W. Dilthey²⁰ aufgefundene reversible Aufionisieren einer Kohlenstoff-Chlorbindung in bestimmten Triarylmethinen:



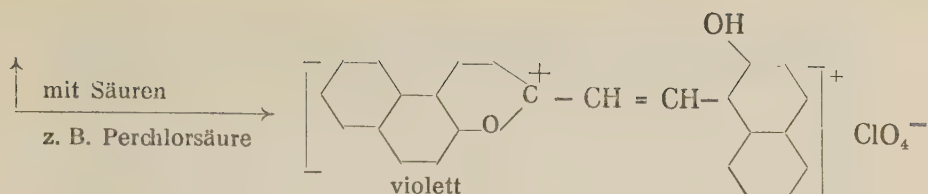
Hierher gehört ferner das von W. Dilthey und K. Wübken²¹, sowie von A. Löwenbein und W. Katz²² untersuchte reversible Aufionisieren des Spirodinaphthopyrans:



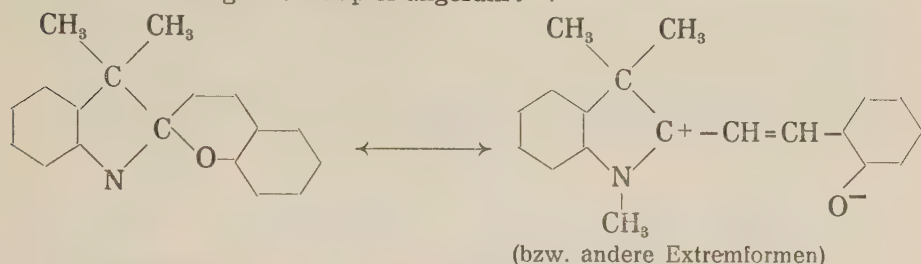
²⁰ W. Dilthey, J. pr. 109, 317 (1925).

²¹ W. Dilthey und K. Wübken B. 61, 963 (1928).

²² A. Löwenbein und W. Katz, B. 59, 1377 (1926).

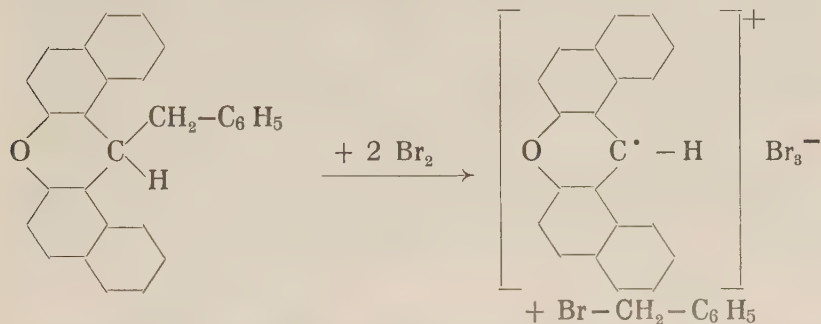


Dieses Problem wird später auch noch von R. Wizinger und H. Wenning behandelt. Aus dem umfangreichen Tatsachenmaterial sei nur das folgende Beispiel angeführt²³:

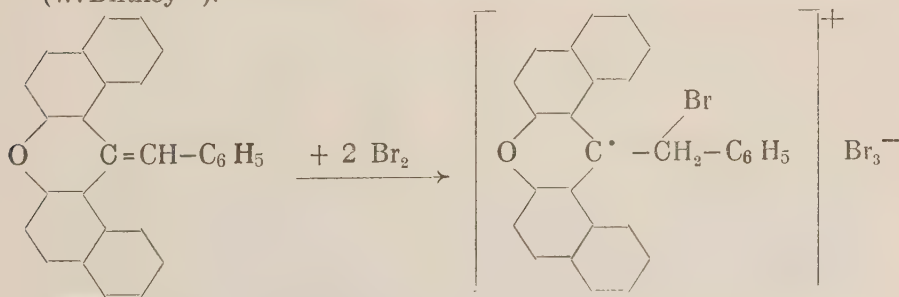


Sehr interessant ist auch eine von W. Dilthey und H. Giebert²⁴ beschriebene Umsetzung:

Bei der Einwirkung von Brom auf Meso-Benzyldibenzoxanthene entsteht nicht, wie erwartet worden war, HBr und Meso-benzylxanthiliumbromid, sondern unter Aufspaltung der C-C-Bindung Benzylbromid und Dibenzoxanthylumperbromid:



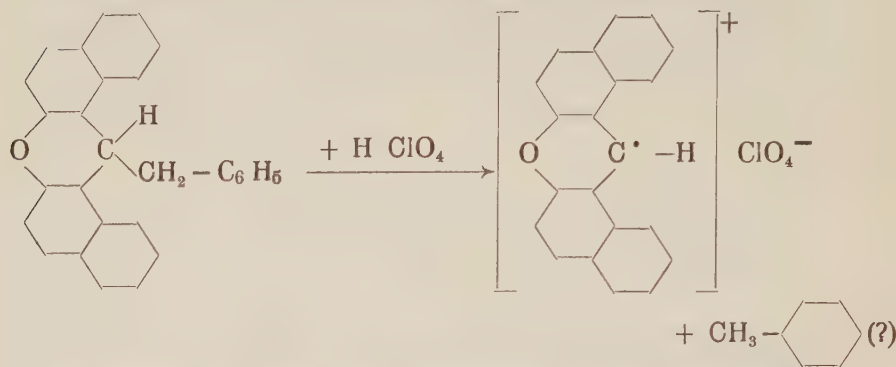
Diese Reaktion entspricht der Bromaddition an das analoge Aethylen (W. Dilthey²⁴):



²³ R. Wizinger und H. Wenning, *Helv.* 23, 247 (1940).

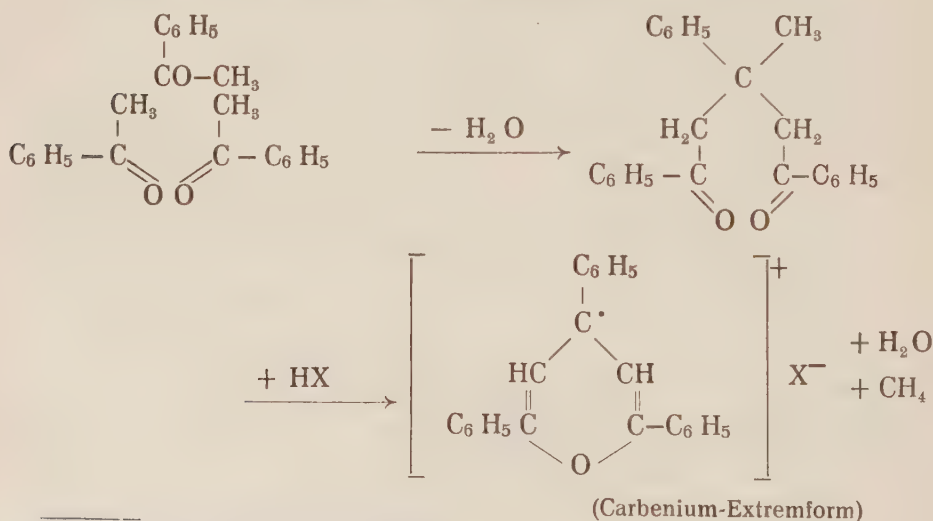
²⁴ W. Dilthey und H. Giebert, *B.* 76, 1084 (1943).

Im letzten Fall wird die Benzylidengruppe bromiert, im ersten die Benzylgruppe. In Eisessig am Licht bildet sich aus Meso-benzyl-diphenylxanthen mit Überchlorsäure wiederum durch Abspaltung des Benzylrestes: Dibenzoxanthylumperchlorat. Ob hierbei der Benzylrest sich mit H⁺ zu Toluol vereinigt oder gleichzeitig eine Oxydation einsetzt, wurde nicht ermittelt. Das wesentliche ist, dass unter Einwirkung der Säure die C-C-Bindung aufgespalten wird:



Ein weiteres in diese Reihe gehörendes Beispiel wird in der Dissertation K. Wagner²⁵ erwähnt:

Im Jahre 1935 hatten einerseits W. C. Dovey und R. Robinson²⁶ andererseits T. C. Davis und C. B. Armstrong beobachtet²⁷, dass drei Moleküle Acetophenon in einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und K-pyrosulfat sich zu Triphenylpyriliumsalzen kondensieren. Dabei wird eine Methylgruppe abgespalten. R. Robinson vermutete folgenden Reaktionsverlauf:

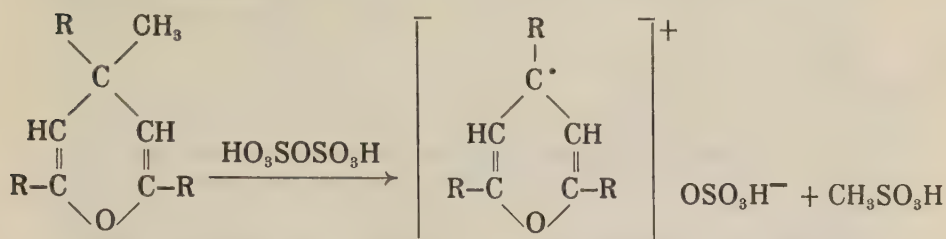


²⁵ Dissertation K. Wagner, Basel 1949.

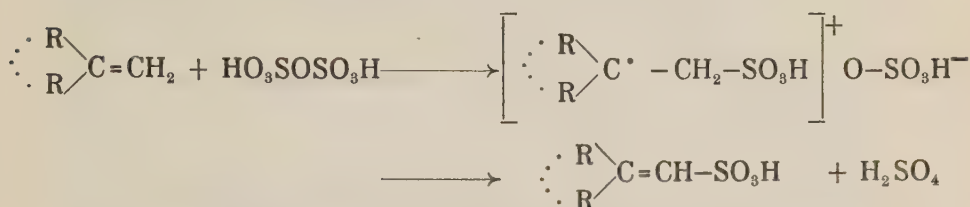
²⁶ W. C. Dovey und R. Robinson, J. chem. Soc. London 1935, 1389.

²⁷ T. C. Davis und C. B. Armstrong, am. Soc. 57, 1933 (1935).

Das Methan liess sich allerdings nicht nachweisen. Wahrscheinlicher dürfte sein, dass Methylsulfosäure gebildet wird nach dem Reaktionsschema:



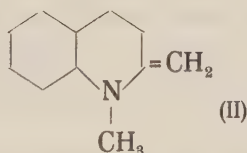
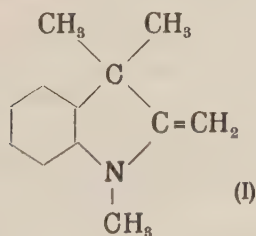
Dies würde völlig dem Mechanismus der Sulfurierung eines einseitig positivierten Aethylens entsprechen²⁸:



Wie auch der Reaktionsverlauf im einzelnen sein mag, das wesentliche ist, dass die einseitig positivierte O-C-Bindung durch Pyroschwefelsäure aufspaltbar ist.

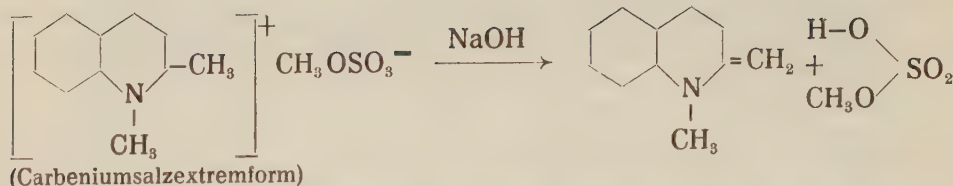
Es würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, zu zeigen, wie durch diese Auffassungsweise auch das Verhalten der C-H-Bindung in Leukobasen und ähnlichen Systemen verständlich wird.

Kehren wir nach dieser kleinen Nebenuntersuchung zum Hauptthema zurück. Es wurden nun noch starke basische Aethylene herangezogen, nämlich die sogenannte Fischer'sche Methylenbase oder 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (I), sowie 1-Methyl-2-methylendihydrochinolin (II):

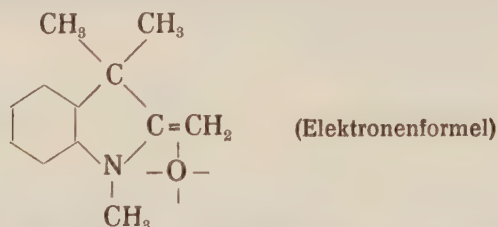


Erstere Verbindung wird technisch dargestellt; sie ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung des Trimethinfarbstoffes Astraphloxin. Die zweite Verbindung wird erhalten aus N-Methyl-chinaldiniumsalzen durch Abspaltung von Säure mit Alkali:

²⁸ Näheres siehe Dissertation H. Günther, Bonn 1937.



Durch die unmittelbare Verknüpfung der Phenylmethylaminogruppe mit dem α -C-Atom sind diese Aethylene ausserordentlich reaktionsfähig geworden. Die Fischer'sche Methylenbase addiert an der Luft sehr rasch ein Atom Sauerstoff unter Bildung eines roten Farbstoffes über dessen Struktur noch keine volle Klarheit herrscht. O. Mumm²⁹ nimmt aminoxydartige Struktur an:

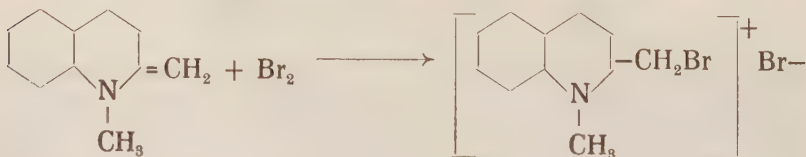


Wahrscheinlich dürfte jedoch der Sauerstoff an der Methylengruppe angelagert sein. Bei der Destillation wird er wieder abgespalten.

Das N-Methyl-2-methylendihydrochinolin muss sofort nach der Darstellung weiterverarbeitet werden, weil es sich rasch unter Bildung von violettroten Methinfarbstoffen zersetzt. E. Rosenhauer³⁰ beschrieb 1924 ein Tribrom- und ein Dibromadditionsprodukt, welchen er folgende Formel zuteilt:



Durch Zugabe von Brom im Überschuss zur Lösung des Aethylens in Aether erhält er zunächst das Tribromid, welches dauernd Brom abgibt. Durch vorsichtiges Behandeln in Aceton geht das Tribromid in das Dibromid über. Das Dibromid besitzt zweifellos die Konstitution eines Bromobromids, ganz analog zu den Additionsprodukten von Brom an unsere einseitig positivierten Aethylene:



²⁹ O. Mumm, B. 73, (1940).

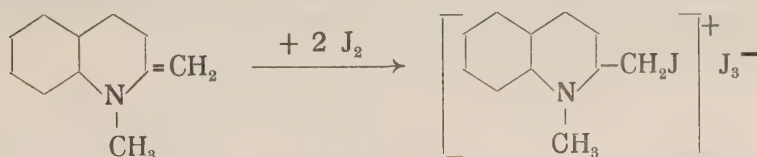
³⁰ E. Rosenhauer, J. pr. 107, 234 (1924).

Diese Konstitution wurde von uns sichergestellt durch Umsatz von Überchlorsäure mit dem Dibromid in Eisessig und Ausfällen mit Aether. Rosenhauers Tribromid dürfte kein einheitliches Produkt sein. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein sehr bromreiches Polybromid, das dann langsam unter Bromabgabe in das Bromobromid übergeht. Dieser Vorgang ist schon verschiedentlich beobachtet worden. Je nach dem Alter der Präparate werden dann Analysenzahlen erhalten, die mehr oder weniger gut für ein Penta-, Tetra- oder Tribromid stimmen können. Das Dibromid ist sehr empfindlich und verändert sich leicht unter Bildung eines violettroten Farbstoffes. Beim Versuch das Bromsubstitutionsprodukt durch Bromwasserstoffabspaltung mit Alkali in das entsprechende Bromäthylen-derivat überzuführen, erhielt ich stets diesen violetten Farbstoff.

In der erwähnten Arbeit stellt Rosenhauer die Umsetzung des Äthylens mit Jod in Aussicht. Da eine diesbezügliche Publikation aber nie erfolgte, wurde nunmehr diese Lücke geschlossen.

Gibt man Jod zur ätherischen Lösung des Äthylenderivates, so fällt sofort ein braungelber Niederschlag. Es werden genau vier Äquivalente Jod verbraucht. Infolge seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln liess sich das Produkt nicht umkristallisieren. Das Analysenergebnis zeigte jedoch, dass der Körper praktisch rein war (Berechnet für vier Atome Jod: 76,34 %, gefunden 76,21 %; H: berechnet 1,65 %, gefunden 1,64 %; C: berechnet 19,85 %, gefunden 19,89 %). Wir haben hier völlig die gleichen Verhältnisse, wie bei der Addition von Jod an Tetramethyldiaminodiphenyläthyl, wo ebenfalls wegen der schweren Löslichkeit des Produktes keine Umkristallisation gelang, und doch sofort die reine Verbindung erhalten wurde. In beiden Fällen ist der Verlauf quantitativ, und man könnte die beiden Äthylene mit Jod direkt titrieren.

Dem neuen Additionsprodukt muss die Konstitution eines Jodotrijodids zuerteilt werden:

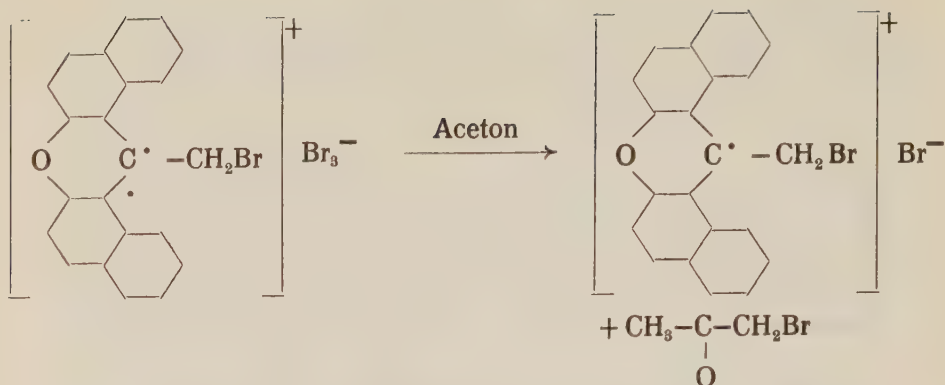


Die Versuche durch Abspaltung von HJ_3 zum Jodaethylen zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Anscheinend verändert sich dieses Produkt rasch weiter.

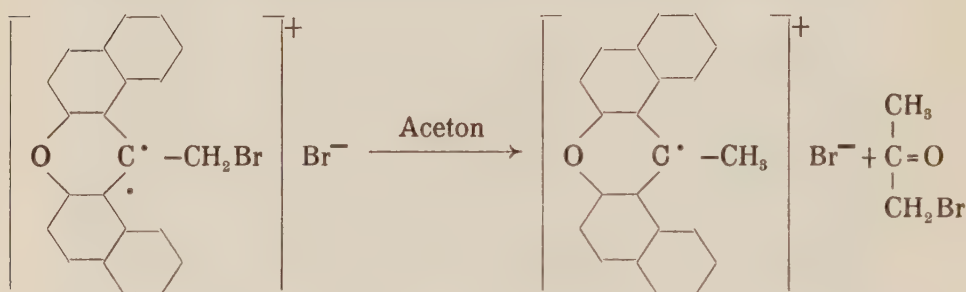
Beim Erwärmen mit Aceton geht eine interessante Reaktion vor sich, die derjenigen analog ist, welche R. Wizinger und Y. All-Attar³¹ beim Tetrabromid des Methylendinaphthoxanthens beobachtet hatten.

Zunächst wird das perbromidartig gebundene Brom verbraucht und es entsteht das Bromobromid.

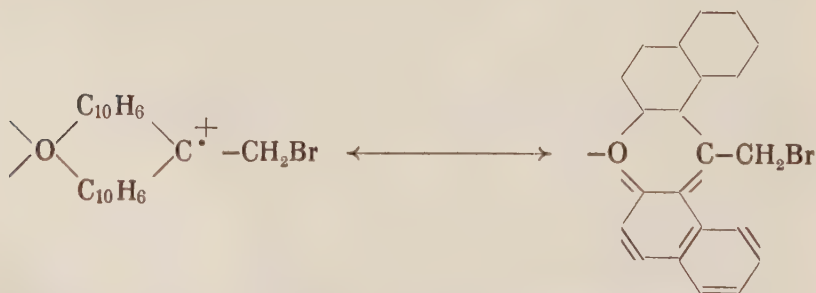
³¹ Helv. 30, 193 (1947).



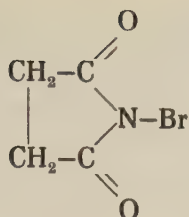
Bei diesem leicht vorauszusehenden Vorgang bleibt jedoch die Reaktion nicht stehen. Es schliesst sich folgender interessante Umsatz an:



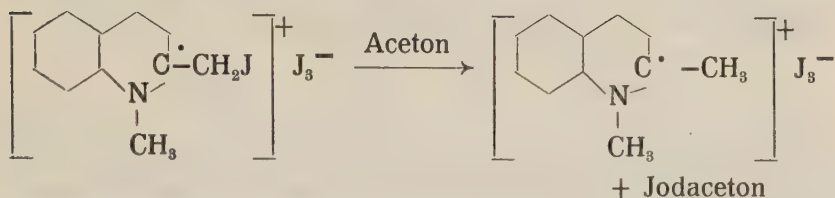
Es wird also das β -ständige Brom gegen ein Wasserstoff des Acetons ausgetauscht. Das Bromobromid wirkt also als Bromierungsmittel. Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass das α -C-Atom, welches in unangeregter Form sich in einem Zwischenzustand zwischen der Carbeniumform mit einem Elektronensextett und einer ortho-quinoiden Bindungsweise befindet



ein starker Elektronensauger, d. h. eine acidifizierende Gruppe ist, so verstehen wir, dass ein solches Brommethylcarbeniumsalz analog reagieren muss, wie etwa das Bromsuccinimid:

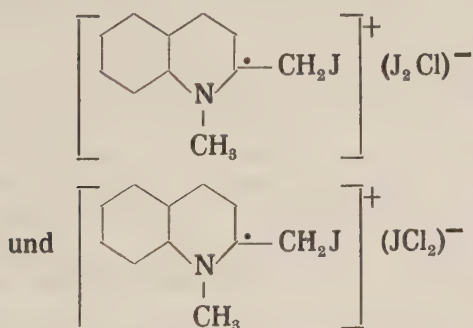


wo ebenfalls acidifizierende Gruppen auf das Atom einwirken, welches mit dem Halogen verbunden ist. Bei unserem neuen Tetraiodid wird ebenfalls das β -ständige Jod unter Bindung von Jodaceton gegen Wasserstoff ausgetauscht:



Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das an der CH_2 -Gruppe befindliche Jod es ist, welches jodierend wirkt, und nicht etwa das perjodidartig gebundene Jod im Ion J_3^- , welches als solches erhalten bleibt. Das N-Methyl-2-chinaldiniumtrijodid fällt in schön ausgebildeten Kristallen nach dem Abkühlen der alkoholischen Lösung an.

Wie bei Tetramethyldiaminodiphenyläthylen verläuft bei diesem Äthylen aus Chinaldiniumsalz die Addition von Chlorjod weniger schön, als diejenige von Jod. Man erhält in ätherischer Lösung zwar sofort ein Additionsprodukt, aber dieses verharzt sehr rasch. Chlor und Jod lassen sich qualitativ einwandfrei nachweisen, doch wurden stimmende Analysenzahlen nicht erhalten. Die Werte liegen zwischen denjenigen für



Der Umsatz mit Aceton zu Jodaceton geht noch rascher vor sich als beim Tetraiodid. Es wurde auch hier das N-Methyl-2-methylchinoliniumtrijodid gefasst, allerdings nicht mit quantitativer Ausbeute, was damit zusammenhängen mag, dass sich nebenher das

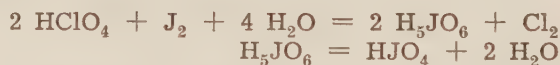
leichtlösliche Chlorid gebildet haben könnte. Der Vollständigkeit halber wurde das N-Methylchinaldiniumtrijodid auch noch dargestellt durch Umsatz des N-Methylchinaldinium-methylsulfat mit Jod-Jodkalium in wässriger Lösung. Das erhaltene Produkt stimmt in jeder Hinsicht mit demjenigen aus dem Jodoperjodid bzw. dem Additionsprodukt von Chlorjod und Aceton hergestellten überein.

In der Hoffnung das Jodotrijodid in das Jodoperchlorat überführen zu können, wurde das erstere mit 20%iger Überchlorsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Es ging allmählich mit gelber Farbe in Lösung und beim Abkühlen schieden sich schöne gelbe Nadeln ab. Wider Erwarten erwies sich die Substanz als chlorfrei, dafür aber als jodhaltig. Die Analysenwerte von Jod, Kohlenstoff und Wasserstoff stimmten für N-Methylchinaldiniumperjodid:

Berechnet:	C 37,78	H 3,44	J 36,33 %
Gefunden:	C 37,47	H 3,63	J 35,93 %

Tatsächlich liess sich das Perjodation auch qualitativ nachweisen. Perjodate geben mit Manganosulfat und sirupöser Phosphorsäure eine intensive Violettfärbung (Bildung von ManganIII-phosphat). Diese Probe fiel positiv aus. Das gleiche war auch bei einer zweiten Nachweisreaktion der Fall. Mangano-salze geben bekanntlich mit Hypochloriten einen Niederschlag von Braunstein. Bei Anwesenheit von Cu II-Salzen entsteht jedoch Permanganat. Vermutlich entsteht intermediär unbeständiges Cu III-oxyd, welches den Braunstein zu MnO_4^- aufoxydiert. Bei Gegenwart von JO_4^- findet weder Braunsteinbildung noch Violettfärbung durch MnO_4^- statt, weil sich ein stabiler Cu-perjodatkomplex bildet, der nicht weiter aufoxydiert wird. Diese Reaktion ist auf Perjodsäure und Tellursäure beschränkt. Der Befund war eindeutig: die Blindprobe wurde intensiv violett, die Probe mit dem Chinaldiniumsals blieb farblos³².

Bei beiden Nachweismethoden stört, wie die Nachprüfung ergab, Anwesenheit von Perchlorat nicht. Die Bildung von Perjodat aus Perchlorat durch Einwirkung von Jod auf Perchlorsäure ist schon lange bekannt³³:



Dass das perjodartig gebundene Jod diese Reaktion eingeht, erscheint plausibel, schon auffallender ist, dass auch das Jod der $-\text{CH}_2\text{J}$ -Gruppe verbraucht und gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Verständlich wird der Vorgang, wenn man annimmt, dass in der stark überchlorsauren Lösung sich folgendes Gleichgewicht einstellt:

³² F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig 1938. S. 312.

³³ Gmelin Kraut, Handb. der anorg. Chemie, Band Halogene, Seite 365, 7. Aufl., Heidelberg 1909.

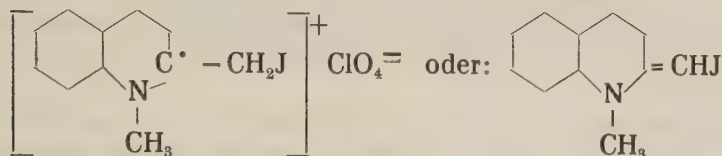
vgl.: J. pr. 90, 190 (1862).

Kämmerer, Pogg. 138 (1869).

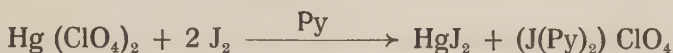


Auch in der Benzolreihe ist der Ersatz eines Substituenten durch Wasserstoff mittels stärkerer Säure beobachtet worden. Es sei nur daran erinnert, dass Sulfogruppen aromatischer Sulfosäuren durch Erhitzen mit mässig starker Schwefelsäure abgespalten werden.

In der Hoffnung, entweder die Verbindung:

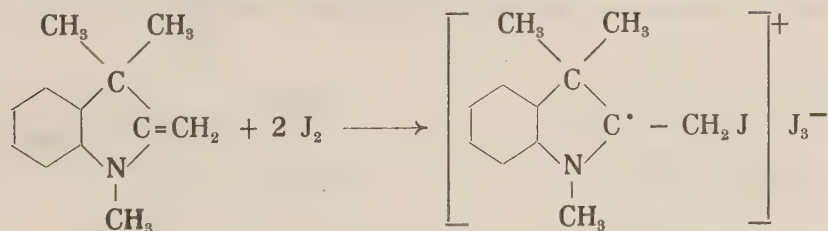


doch noch zu fassen, wurde folgender Weg beschritten: Nach den Angaben von H. Carlsohn³⁴ wurde Mercuri-perchlorat in Pyridin mit Jod zur Reaktion gebracht, wobei sich ein Dipyridinokomplex des Jodperchlorats bildet:

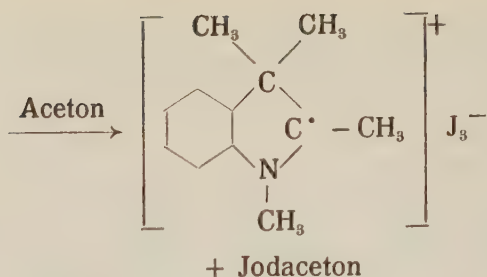


Beim Erwärmen dieses Komplexes mit N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat in Pyridin wurde jedoch kein einheitlicher Körper erhalten. Auch mit dem freien Aethylen konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Anscheinend ist der Pyridinkomplex des Jodperchlorats zu beständig.

Die Fischer'sche Methylenbase addiert mit grösster Leichtigkeit sowohl Jod wie Chlorjod. Beide Additionsprodukte sind bräunlich-gelb, werden aber sehr rasch harzartig. Beide wirken jodierend auf Aceton, wie sich schon an der tränenerregenden Wirkung des sich bildenden Jodacetons während der Reaktion feststellen liess. Als Umsetzungsprodukt lässt sich in kristalliner Form das Perjodid der Fischer'schen Methylenbase isolieren. Die Analysenzahlen sind korrekt. Wir dürfen also den Vorgang wiedergeben durch die Formeln:



³⁴ Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods, Habilitationsschrift H. Carlsohn, Leipzig 1932, Seite 18.



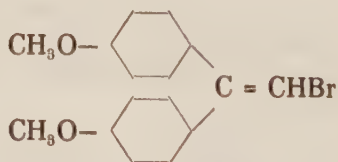
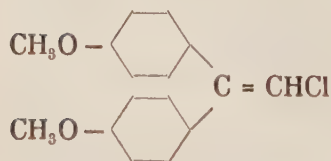
Wie eingangs gezeigt, vermögen Diphenylaethylen, Dianisylaethylen und Diveratrylaethylen Jod nicht zu addieren. Abschliessend wurde nun doch noch versucht Jodderivate dieser Aethylene auf andere Weise darzustellen.

Jodaethylene können nach der Methode von U. Finckelstein³⁵ aus Alkylchloriden oder Alkylbromiden erhalten werden durch Umsatz mit Natriumjodid am besten in Acetonlösung. Al-Attar³⁶ gelang es auf diesem Wege aus α,α -Dianisylbromaethan das α,α -Dianisyljodaethan darzustellen.



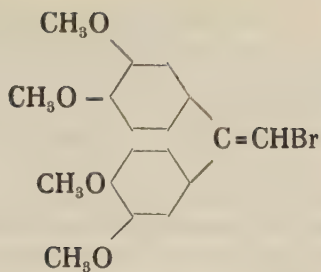
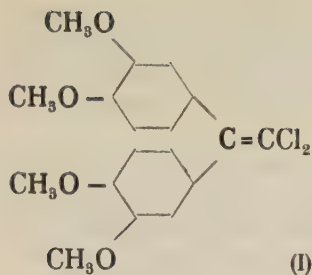
Mit dieser Reaktion kann man aber nicht zu Jodaethylenen gelangen, da durch HJ-Abspaltung nur das Dianisylaethylen selbst entsteht. Man müsste vielmehr vom Dianisylbromaethan oder -dichloraethan ausgehen. Sehr reizvoll erschien uns in diesem Zusammenhange auch der Umsatz der aus Chloral leicht zugänglichen Trichloraethane mit Na-J. Es wurde das Dianisyltrichloraethan und das Diveratryltrichloraethan, sowie das Dianisylbichloraethan acht Stunden lang am Rückfluss auf dem Wasserbade mit Na-J in Aceton erhitzt. Bei allen Versuchen war aber leider kein Umsatz zu beobachten. Es lag nach dem Aufarbeiten jedesmal das unveränderte Ausgangsmaterial vor.

Zur Sicherheit wurden auch noch die folgenden Halogenaethylene der Na-J-Lösung in Aceton zur Einwirkung übergeben:



³⁵ vgl. Houben II: 786, 973. Houben III: 1197—99, 1210.

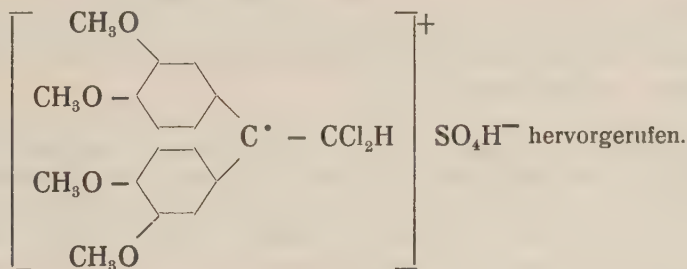
³⁶ Y. Al-Attar, Dissertation Basel 1946.



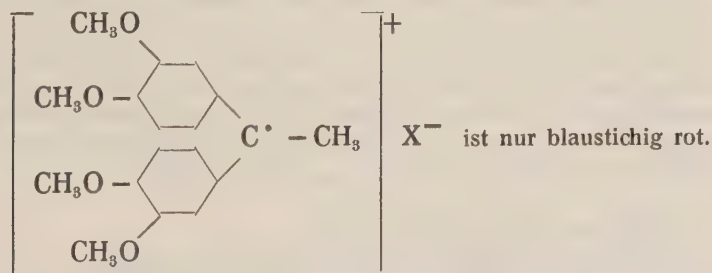
Da Halogen an einer Aethylenbindung als wenig reaktionsfähig bekannt ist, überraschte der negative Erfolg dieser Umsetzung nicht, vor allem auch im Hinblick auf die vorangehenden durchwegs negativen Befunde.

Das Diveratryldichloräthylen (I) war bisher noch nicht bekannt. Es wurde aus dem Divertryltrichloräthan durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 121 °.

Wie bei Dianisylldichloräthylen tritt auch bei Diveratryldichloräthylen mit Bromdampf keine typische intensive Farbreaktion mehr ein; ein Zeichen, dass die beiden Chloratome die Addition von Brom verhindern. In konzentrierter Schwefelsäure entsteht mit Diveratryldichloräthylen eine tiefblaue Lösung. Die Farbe wird durch das sich bildende Farbsalz:



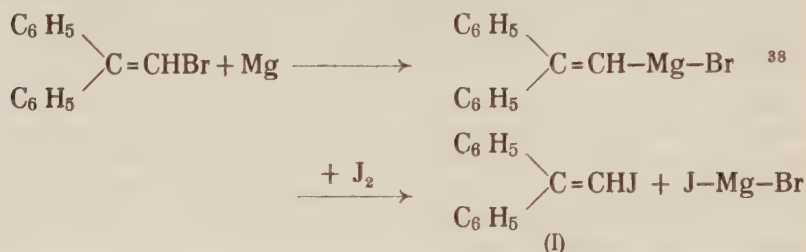
Es ist bemerkenswert, dass die beiden Chloratome die Farbe so stark vertiefen; das halogenfreie Farbsalz:



In diesem Zusammenhange wurden Versuche zur direkten Jodierung der Aethylene nochmals aufgegriffen, indem die Reaktionsfähigkeit des Jods, bzw. auch des Aethylens durch Zusätze von Komplexbildnern und Säuren zu steigern versucht wurde. Ein positives Ergebnis wurde nicht erzielt.

Negativ verlief auch der Jodierungsversuch von Dianisyl- und Diveratryl-aethylen und Jod in alkoholischer Lösung mit Zusatz von Kaliumchlorat, was in anderen Fällen (Erythrosin) sich bekanntlich als erfolgreich erwiesen hat.

Schliesslich aber gelang es doch ein auf all diesen Wegen unzugängliches Aethylen darzustellen, und zwar das Diphenyljodaethylen. Folgender Weg wurde eingeschlagen: Durch Einwirkung von Brom auf Diphenylaethylen (asymmetrisches) wurde zunächst 1,1-Diphenyl-2-bromaethylen dargestellt³⁷. Dieses wurde in die entsprechende Grignardverbindung übergeführt, und auf diese dann Jod einwirken gelassen.



Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches fiel zunächst ein gelbes Öl an, das bei tiefer Temperatur erstarrte, und sich aus Alkohol gut umkristallisieren liess. Das Diphenyljodaethylen (I) bildet blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 40°.

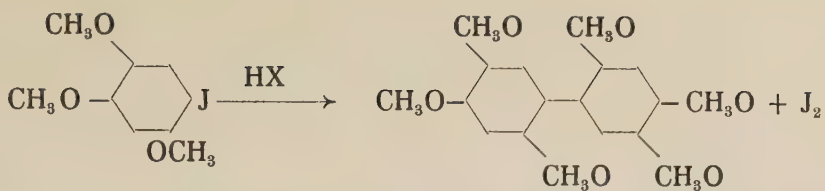
Es wurde nun auf dem gleichen Wege auch versucht, das Dianisyljodaethylen zu erhalten. Es zeigte sich aber, dass das Dianisylbromäthylen sich nicht mehr Grignardieren lässt. Merkwürdigerweise wird bei der Einwirkung von Magnesium auf Dianisylbromäthylen Dimethoxystilben in mässiger Ausbeute neben wenig Dianisyläthylen erhalten. Über den Mechanismus dieser Reaktion genaues auszusagen wäre noch verfrüht.

Wird das Diphenyljodaethylen in einer Lösung von Chlorzink und konzentrierter Salzsäure erwärmt, so wird das Jod abgespalten. Einer solchen Jodabspaltung sind wir bereits weiter oben begegnet. Es wäre äusserst reizvoll, diese Halogenabspaltung in einem grösseren Rahmen zu behandeln, um festzustellen, ob sie dem gleichen Mechanismus folgt, wie die Abspaltung von Brom aus p-Bromdimethylanilin, und von Jod aus 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther bei Gegenwart von Säuren oder Komplexbildnern, wobei Biphenylderivate und Halogen erhalten werden³⁹.

³⁷ P. Dreyfuss, Dissertation Bonn 1933.

³⁸ K. Ziegler und P. Tiemann, B. 55, 3407 (1922).

³⁹ H. Meerwein, P. Hoffmann u. F. Schill, J. pr. 154, 266 (1940).



Eine gründliche Behandlung dieses Fragenkomplexes würde aber weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen und ist deshalb unterblieben.

Experimenteller Teil

Bromacetal.

Im Ganzen wurden in drei Ansätzen 2 kg Bromacetal hergestellt. Es wurde nach der Vorschrift von Al Attar (Diss. 1946, Basel) gearbeitet, jedoch mit grösseren Ansätzen (dreimal je 335 g Paraldehyd und 930 g Brom). Wesentlich ist, dass die Temperatur sehr konstant zwischen 0 und 1° gehalten wird zur Vermeidung eines nahezu explosiven Reaktionsverlaufes. Die Bromierung beanspruchte trotz des grösseren Ansatzes ebenfalls acht Stunden.

Ausbeute pro Ansatz ca. 650 g.

Aufgefangen wurde die Fraktion von 63—69°/17—19 mm.

Diphenylaethylen.

Dieses Aethylen wurde nach der Vorschrift in der Diss. Coenen, Bonn 1935, Seite 36 hergestellt.

Dianisylaethylen.

Es wurden in einem Ansatz 275 g des Aethylens hergestellt und dabei die Vorschrift von Al Attar (Diss. 1946, Basel) folgendermassen abgeändert:

In ein Gemisch von 280 g Bromacetal (1,4 Mol) und 360 g Anisol (2,8 Mol) lässt man unter Eiskühlung und sehr kräftigem Rühren ein vorgekühltes Gemisch von 560 g konzentrierter Schwefelsäure und 350 g Eisessig zufließen. Man lässt so langsam zufließen, dass die Temperatur nie 13° übersteigt; die Kondensation beansprucht so ca. 4 Stunden. Es ist am Anfang darauf zu achten, das Säuregemisch nicht übermässig schnell zufließen zu lassen, bevor die Reaktion in Gang gekommen ist, damit die Wärmetönung bei plötzlichem Einsetzen der Reaktion nicht zu stark wird.

Die zähe Reaktionsmasse wird darauf langsam in einen 4 Liter dest. Wasser enthaltenden Stutzen eingegossen, wobei mechanisch so stark gerührt wird, dass sich die Masse im Wasser fein verteilt. Dann wird unter weiterem kräftigen Rühren soviel 20-prozentige Kalilauge zugegeben, dass auch nach ca. 1 Stunde die Lösung noch stark alkalisch reagiert. Am andern Morgen hat sich an der Oberfläche ein Öl, im wesentlichen Essigester, abgeschieden, während sich am Boden des Gefässes eine grobkristalline Masse abgesetzt hat. Letztere kann mühelos abgesaugt werden.

Das rohe Bromäthan wird nun am Rückfluss in einem Liter heissem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 120 g Aetzkali in 120 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol gegeben. Das Ganze wird während zwei Stunden in einem Kolben unter gutem Rühren am Rückfluss gekocht. Nach einer Stunde beginnt das Aethylen auszukristallisieren und schliesslich ist das Ganze in einen dicken Kristall-

brei übergegangen. Nach dem Abkühlen wird das Aethylen abgesaugt und mit viel dest. Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach alkalisch reagiert. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Methanol werden 275 g = 82,5 % Dianisylaethylen vom Schmelzpunkt 140° erhalten.

Durch weiteres Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 143°.

Diveratrylaethylen.

Es wurden in einem Ansatz 250 g des Aethylens dargestellt, wobei die Vorschrift von Al Attar (Diss. 1946, Basel) folgendermassen abgeändert wurde:

In ein Gemisch von 300 g Veratrol (2,2 Mol) und 220 g Bromacetal (1,1 Mol) lässt man innerhalb von 3 Stunden eine vorgekühlte Mischung von 440 g konzentrierter Schwefelsäure und 110 ccm Eisessig unter dauernder Aussenkühlung so zufließen, dass die Reaktionstemperatur nicht über 17° steigt. Es wird dauernd gut gerührt, und gerade beim Zäherwerden der Masse ist darauf gut zu achten.

Das zähflüssige Produkt wird hierauf langsam in einen 4 Liter dest. Wasser enthaltenden Stutzen eingegossen, wobei mechanisch so stark gerührt wird, dass sich die Masse im Wasser fein verteilt. Dann wird unter weiterem Rühren so viel Kalilauge zugegeben, dass auch nach ca. 1 Stunde die Lösung noch alkalisch reagiert. Am anderen Morgen hat sich an der Oberfläche ein Öl, im wesentlichen Essigester, abgeschieden, während sich am Boden des Gefässes eine grobkristalline Masse abgesetzt hat. Letztere kann mühelos abgesaugt werden. Das Rohprodukt wird nach gutem Auswaschen mit Wasser in einem Liter Alkohol gelöst. Zu der heissen Lösung werden 150 g Aetzkali in 150 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol gegeben. Das Ganze wird unter gutem Rühren während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann werden 300 ccm Alkohol abdestilliert und die Lösung wird auf -10° abgekühlt. Das Aethylen kristallisiert schön aus und ist fast weiss. Zur weiteren Reinigung wird das Diveratrylaethylen in der nötigen Menge heissen Alkohols gelöst und dann ca. ein Drittel des Volumens heisses Wasser (70°) zugegeben, worauf es in grossen Blättchen ausfällt.

Schmelzpunkt nach einmaligem Umkristallisieren 98°, nach weiterem Umkristallisieren 103°.

Ausbeute an einmal umkristallisiertem Produkt 250 g = 75 %.

p,p'-Tetramethyldiamino-diphenyl-aethylen.

Dieses Aethylen wurde nach zwei Vorschriften hergestellt:

- a) Nach der „abgeänderten Vorschrift“ von H. Fecht, B. 40, 3902 (1907). Ausbeute berechnet auf Michlers Keton: 55 %.
- b) Nach der Vorschrift von Dickhaus (Diss. Bonn 1938, S. 27). Ausbeute berechnet auf Michlers Keton: 70 %.

p,p'-Tetramethyldiamino-diphenyl-bromaethylen.

Dieses Aethylen wurde nach der Vorschrift von K. Dickhaus (Diss. Bonn 1938, Seite 37) hergestellt.

2,2-Di-p-dimethylaminophenyl-propan.

50 g Dimethylanilin und 25 g Zinkchlorid wurden zusammen mit 10 g Aceton während 36 Stunden bei 160° in zwei Bombenrohren erhitzt. Der Inhalt der Bomben wurde hierbei rotbraun und zähflüssig. Nach dem Abkühlen wurde das Ganze sofort mit Wasser verdünnt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher 19 g unverbrauchtes Dimethylanilin übergingen. Der Inhalt des Kolbens, welcher aus einer wässrigen Lösung und einer Ölschicht bestand, wurde abgekühlt, wobei sich im Öl Kristalle abschieden. Diese wurden abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute an rohem 2,2-Di-p-dimethylaminophenyl-propan 16 g.

Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 78°, Ausbeute 11,5 g.

N-Methylchinaldinium-methylsulfat.

Dieses Salz des Chinaldins wurde nach der Vorschrift von M. Bellefontaine (Diss. Bonn 1935) aus frisch destilliertem Chinaldin und ebenfalls frisch destilliertem Dimethylsulfat in Benzol hergestellt.

1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischer'sche Methylenbase).

Fischer'sche Methylenbase wurde mir freundlicherweise von der I. G. Farben-Industrie zur Verfügung gestellt.

1,1-Dianisyl-2-bromaethylen.

20 g Dianisylaethylen wurden in 400 g Benzol gelöst und eine Lösung von 16 g Brom in 100 ccm Benzol langsam zufließen gelassen. Auf dem Wasserbade wurde nun das Benzol abdestilliert, bis nur noch eine sirupöse Flüssigkeit übrig blieb. Diese wurde in 250 ccm heissem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich beim Abkühlen weisse Blättchen aus (22 g).

Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 83° (Lit. 84°).

1,1-Diveratryl-2,2,2-trichloraethan.

10 g Chloral und 20 g Veratrol wurden in 30 ccm Eisessig gegeben. Dann wurde unter Kühlung bei -5° ein Gemisch von 80 g Schwefelsäure und 30 g Eisessig innert $\frac{3}{4}$ Stunden zutropfen gelassen. Die Temperatur wurde hierbei dauernd unter 3° gehalten.

Es wurde nun auf 200 g Eis gegossen und in 100 ccm Aether aufgenommen, dann die Aetherlösung mit 2-n. NaOH gut durchgeschüttelt und auf dem Wasserbad bis auf 30 ccm eingengt. Wurden nun zu der sirupösen Masse 100 ccm Methanol gegeben, so bildeten sich Kristalle, welche sich in heissem Methanol wieder lösen. Nach dem Abkühlen scheiden sich weisse Kristalle aus. Aus der kalten Methanollösung erhielt man 15 g Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 11 g Reinprodukt vom Smp. 109—110°.

Löslichkeit: leicht löslich in Chloroform,
löslich in Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff,
kaum löslich in Petrolaether.

Mit konzentrierter Schwefelsäure: Schwarzgrüne Halochromie, sofort auftretend.

1,1-Diveratryl-2,2-dichloräthylen.

2 g Diveratryltrichloräthyan wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 g KOH in 10 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol zugegeben. Das Ganze wurde am Rückfluss während 8 Stunden gekocht, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen KCl abfiltriert und das Filtrat auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Über Nacht kristallisiert das 1,1-Diveratryl-2,2-dichloräthylen aus.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol lag der Smp. bei 121°.

Löslichkeit: löslich in Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff,
schwer löslich in kaltem Methanol,
kaum löslich in Petrolaether.

Mit Bromdampf läuft die Substanz gelbgrün an und bleibt dann goldgelb.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich tiefblaue Halochromie, bei künstlichem Licht violettblau.

Analyse: Cl Ber. 19,03 Gef. 19,16 %.

Einwirkung von einem Mol Chlorjod auf ein Mol Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen.

0,26 g des Äthylens (1/1000 Mol) wurden in 15 ccm absolutem Aether gelöst und langsam eine Lösung von 0,16 g Chlorjod (1/1000 Mol) in 1,6 ccm absolutem Aether zugetropft.

Der sofort entstehende schwarzgrüne Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluss scharf abgesaugt. Es trat aber trotz aller Vorsicht schon leichte Zersetzung ein, was am Zusammenballen des schwarzgrünen Pulvers zu harzartigen Tröpfchen zu erkennen war. Das Reaktionsprodukt wurde sofort in kaltem Pyridin gelöst und

die entstandene grüne Lösung mit 0,55 ccm methylalkoholischer Kalilauge (0,1 g pro ccm) versetzt, was einen Farbumschlag der Lösung zu braungelb bewirkte. Nach vorsichtigem Zusatz von 5 ccm destilliertem Wasser schied sich ein dunkelgrüner, amorpher Körper vom Schmelzpunkt 97° u. Z. ab.

Es gelang nicht, diese Substanz aus Methanol, Aethanol, Eisessig oder Aceton-Wasser-Gemisch umzukristallisieren, da jedesmal nur ein schwarzbrauner Belag an den Gefäßwänden resultierte, ein Zeichen dafür, dass die Substanz sich zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure zerstörte den Körper unter Abgabe von Joddämpfen.

Einwirkung von zwei Mol Chlorjod auf ein Mol

Tetramethyldiamino-diphenyl-aethylen.

0,26 g Tetramethyldiamino-diphenyl-aethylen (1/1000 Mol) wurden in 25 ccm absolutem Aether gelöst und langsam eine Lösung von 0,32 g Chlorjod (1/500 Mol) in 3,2 ccm absolutem Aether zugetropft.

Der sofort entstehende schwarzgrüne Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluss scharf abgesaugt. Es trat aber trotz aller Vorsicht leichte Zersetzung ein unter Zusammenballen des Körpers zu harzartigen Tröpfchen. Die Zersetzung war jedoch sichtlich nicht so stark wie beim Produkt, das durch Einwirkung von einem Mol Chlorjod erhalten worden war.

Der schwarzgrüne Niederschlag wurde in 6 ccm kaltem Pyridin gelöst und zur entstandenen grünen Lösung tropfenweise methylalkoholische Kalilauge (0,1 g KOH pro ccm) zugegeben, bis Farbumschlag nach gelbbraun eingetreten war; dies war nach Verbrauch von 0,60 ccm der Fall.

Nach Zugabe von 5 ccm dest. Wasser fielen hellgrüne Nadeln aus der Lösung aus, die abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurden.

Ausbeute 0,15 g, Schmelzpunkt des Rohprodukts 112° u. Z. Nach einmaligem Umkristallisieren stieg der Smp. auf 116° (u. Z.), nach zweimaligem auf 118° (u. Z.). Bei weiterem Umkristallisieren blieb der Smp. konstant.

Löslichkeit: leicht löslich in Methanol, Aethanol, Pyridin, Benzol, Nitrobenzol, Aceton, Eisessig,
schwer löslich in Petrolaether,
unlöslich in Wasser.

Lösungsfarbe in den erwähnten Lösungsmitteln: grün,
in heissem Eisessig: intensiv blaugrün.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte den Körper unter Entwicklung von Joddämpfen.

Anscheinend lag unreines Tetramethyldiaminodiphenyl-jod-aethylen vor.

Einwirkung von drei Mol Chlorjod auf ein Mol Tetramethyldiamino-diphenyl-aethylen.

5,25 g Tetramethyldiamino-diphenyl-aethylen (1/50 Mol) wurden in 250 ccm absolutem Aether gelöst und eine Lösung von 10,0 g Chlorjod (3/50 Mol) in 100 ccm absolutem Aether hinzugefügt.

Der sofort ausfallende dunkelgrüne Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluss scharf abgesaugt, wobei keinerlei Zersetzung des Reaktionsproduktes zu beobachten war. Das Filtrat zeigte nur noch schwach bräunliche Färbung, was anzeigt, dass alles Chlorjod verbraucht war. Beim Eindampfen des Filtrats entwichen am Ende Chlordämpfe. Der dunkelgrüne Körper wurde sofort im Hochvakuum getrocknet und war dann im Gegensatz zu den Produkten der beiden vorhergehenden Versuche beständig.

Ausbeute 13 g. Schmelzpunkt $82-84^{\circ}$ u. Z.

Löslichkeit: löslich in Aceton mit blauer Farbe, in Pyridin mit grüner Farbe, mässig löslich in heissem Eisessig mit blauer Farbe, schwer löslich in kaltem Eisessig mit grüner Farbe, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und Wasser.

Mit konzentrierter Schwefelsäure trat in der Kälte Chlorgas aus, beim anschliessenden Erwärmen auch Jod.

Bei der Jodabstimmung nach Baubigny-Chavanne (mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Ag-nitrat) wurde eindeutig der Austritt von Chlorgas festgestellt. (Nachweis: Einleiten der Dämpfe in Wasser, Versetzen mit einer Kaliumbromidlösung und Aufnehmen des in Freiheit gesetzten Broms in Benzol).

$C_{18}H_{21}N_2ClJ_3$ Ber. J 55,7 Gef. J 54,9; 55,2 %.

Perchlorat aus Tetramethyldiamino-diphenyl-jodmethyl-carbenium-dijodchlorid.

0,1 g des Additionsproduktes wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und zu dieser Lösung 2 ccm 30%ige wässrige Natriumperchloratlösung gegeben. Unter energischem Kühlen wurde gut durchgeschüttelt; plötzlich trat Erwärmung ein und die Lösung wurde homogen. Nach einigen Tagen hatte sich das Perchlorat als schwarzes Pulver abgeschieden.

Es bildet Nadeln, welche bis 360° nicht schmelzen. Über eine kleine Flamme gehalten, zersetzen sie sich explosionsartig.

Gut löslich in Aceton mit blaugrüner Farbe, bei Zusatz von Wasser Farbänderung nach blau. In den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure violettblau, beim Erwärmen gibt die Lösung Jod ab und entfärbt sich.

Analyse: $C_{18}H_{22}O_4N_2JCl$ Ber. J 16,28 Gef. J 16,12 %.

Tetramethyldiamino-diphenyl-monojod-aethylen.

11 g Aethylen wurden in 300 ccm gewöhnlichem Aether gelöst und die Lösung filtriert.

Zu dieser Lösung wurden 20 g Jod in 400 ccm gewöhnlichem Aether gegeben. Nach gutem Umschütteln ist das Tetrajodprodukt quantitativ ausgefallen. Es wurde scharf abgesaugt und in 150 ccm kaltem Pyridin gelöst. Die anfänglich grüne Lösung schlug innerhalb von 10 Minuten nach gelbbraun um. Nun wurden 10 ccm 20%ige Kalilauge zugefügt und das Ganze gut durchgeschüttelt. Beim Stehen trennte sich die Lauge langsam wieder ab. Nach tropfenweiser Zugabe von 100 ccm dest. Wasser schieden sich hellgrüne, filzige Nadeln aus. Nach Zugabe von weiteren 400 ccm Wasser war keine Ausscheidung mehr zu beobachten. Nach scharfem Absaugen und Trocknen lagen 14 g vom Schmelzpunkt 118° vor, was einer Ausbeute von 85 % entspricht.

Nach dreimaligem vorsichtigen Umkristallisieren aus Methanol, wobei eine zu starke Erwärmung der Lösung vermieden werden muss, ist der Schmelzpunkt der nun farblosen Substanz auf $123,5^{\circ}$ gestiegen.

Die Substanz ist vor Wärme gut zu schützen, da sie schon bei halbstündigem Erwärmen auf $60-70^{\circ}$ dunkelgrün wird. Durch Lösen in Pyridin und abermaliges Ausfällen mit Wasser lässt sie sich wieder farblos erhalten.

Löslichkeit: gut löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, o-Dichlorbenzol,
mässig löslich in Eisessig, Methanol, Benzol und Aether,
schwer löslich in Petrolaether.

Lösungsfarben: In kaltem Eisessig grün, in heissem blau,
In kaltem Methanol grün, in heissem blau.

Analyse: $C_{18}H_{21}N_2J$ Ber. C 55,00 H 5,32 %
Gef. C 54,86 H 5,39 %.

Einwirkung von Säure auf Tetramethyldiamino-diphenyl-jodaethylen.

1 g des Jodaethylens wurde in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 3 g Zinkchlorid zugesetzt. Das Ganze wurde zum Sieden erhitzt, wobei deutlich das Entweichen von Joddämpfen zu beobachten war.

Tetramethyldiamino-diphenyl-jod-aethylen aus Tetramethyldiamino-diphenyl-jodmethyl-carbenium-dijodchlorid.

1,5 g des Additionsproduktes wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und unter lebhaftem Schütteln methylalkoholische Kalilauge zugegeben, bis die Farbe von intensiv grün nach braungelb umgeschlagen war. Es wurden 11,1 ccm einer Lauge verbraucht, welche in einem ccm 0,1 g KOH enthielt. Nun wurde langsam mit Wasser versetzt,

wobei sich Kristalle abschieden; diese wurden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,76 g. Filzige Nadeln von grau-grüner Farbe. Schmelzpunkt des Rohprodukts 114°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol 116°, nach zweimaligem 120°; nach dreimaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 122,5°, wobei die Substanz zwischen 80 und 85° dunkelgrün wird.

Mit Tetramethyldiamino-diphenyl-monojod-aethylen zeigte die Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{18}H_{21}N_2J$ Ber. J 32,4 Gef. J 31,8% nach Baubigny-Chavanne.

Löslichkeit: leicht löslich in Methanol, Aethanol, Pyridin, Benzol, Nitrobenzol Aceton, Eisessig, schwer löslich in Petrolaether, unlöslich in Wasser.

Lösungsfarben: in den erwähnten Lösungsmitteln grün, in heissem Eisessig intensiv blaugrün.

Einwirkung von Jod auf Tetramethyldiamino-diphenyl-brom-aethylen.

0,2 g Tetramethyldiamino-diphenyl-brom-aethylen wurden in 10 ccm absolutem Aether gelöst und eine Lösung von 0,3 g Jod (2 Mol) in 10 ccm absolutem Aether zugegeben.

Es zeigte sich keine Entfärbung der Lösung und auch eine Reaktion oder Ausfällung war nicht zu beobachten.

Einwirkung von Chlorjod auf Tetramethyldiamino-diphenyl-brom-aethylen.

2 g Tetramethyldiamino-diphenyl-brom-aethylen wurden in 10 ccm absolutem Aether gelöst und eine Lösung von 0,2 g Chlorjod (2 Mol) in 10 ccm Aether zugegeben.

Nach einiger Zeit schlug sich ein schwarzer, harzartiger und klebriger Niederschlag an den Gefässwänden nieder.

Es gelang nicht, aus diesem Produkt einen einheitlichen Stoff zu isolieren.

Versuche zur Addition von Jod an Tetramethyldiamino-diphenyl-monojod-aethylen.

Unter verschiedenen Bedingungen wurde versucht, ein Additionsprodukt aus Tetramethyldiamino-diphenyl-monojod-aethylen und Jod zu erhalten. Dabei wurden als Lösungsmittel absoluter Aether oder absolutes Benzol verwendet. Hinsichtlich der Jodmenge wurde zwischen einem und vier Mol variiert. Es wurde darauf geachtet, dass das verwendete Jodaethylen rein und dessen Lösung absolut klar war.

Bei allen Versuchen konnte nun keinerlei Jodaufnahme beobachtet werden, weder durch Entfärbung der Jodlösung, noch durch Ausfallen eines Niederschlages.

Einwirkung von einem Mol Chlorjod auf ein Mol Tetramethyldiamino-diphenyl-jod-aethylen.

0,5 g reines Tetramethyldiamino-diphenyl-jod-aethylen wurden in 30 ccm trockenem Chloroform gelöst und dazu eine Lösung von 0,2 g Chlorjod in 20 ccm trockenem Chloroform gegeben. Die schwarzgrüne Lösung des Jodaethylens wurde durch die Chlorjodzugabe aufgehellt und die Farbe wurde satter. Nach einigen Minuten fiel ein grünschwarzer Körper aus, der unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt wurde und nach sofortigem Trocknen im Hochvakuum beständig war.

Die Ausbeute betrug 0,58 g. Bis 360° ist kein Schmelzpunkt zu beobachten, jedoch tritt oberhalb 150° langsame Zersetzung ein.

Löslichkeit: Gut löslich in Pyridin,
schwer löslich in Eisessig und Aceton,
in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln
und in Wasser unlöslich.

Lösungsfarben: in Pyridin grün, in Essig blau und in Aceton ebenfalls blau.

Konzentrierte Schwefelsäure zerstört den Körper unter Austritt von Chlorgas in der Kälte und von Joddämpfen in der Wärme.

Analyse: $C_{18}H_{21}N_2J_2Cl$ Ber. J 45,85 Gef. J 46,38 %.

Einwirkung von zwei Atomen Brom auf ein Mol Tetramethyldiamino-diphenyl-jodaethylen.

0,5 g reines Tetramethyldiamino-diphenyl-jod-aethylen wurden in 30 ccm trockenem Chloroform gelöst und eine Lösung von 0,2 g Brom in 20 ccm trockenem Chloroform zugegeben. Aus der grünen Lösung fielen nach einigen Minuten grünschwarze Flocken aus, die unter Feuchtigkeitsausschluss gut abgesaugt werden konnten. Nach sofortigem Trocknen im Hochvakuum war der Körper beständig.

Ausbeute 0,51 g. Bis 360° konnte kein Schmelzpunkt beobachtet werden, bei ca. 150° trat langsame Sinterung ein und oberhalb 250° zersetzte sich die Substanz langsam.

Löslichkeit: gut löslich in Pyridin,
schwer löslich in Eisessig und Aceton,
in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in
Wasser unlöslich.

Lösungsfarben: in Pyridin grün, in Eisessig und Aceton blau.

Konzentrierte Schwefelsäure zerstört den Körper und es entweichen beim gelinden Erwärmen Brom-, dann Joddämpfe.

Analyse: $C_{18}H_{21}N_2JBr_2$ Ber. J 23,01 Gef. J 23,04 %.

Tetramethyldiamino-diphenyl-methyl-carbenium-trijodid aus 2,2-Dimethylaminophenyl-propan durch Einwirkung von Jod.

5 g 2,2-Di-p-dimethylaminophenyl-propan wurden in 100 ccm absolutem Benzol gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 10 g Jod (vier Atome) in 100 ccm absolutem Benzol versetzt.

Nach vorübergehendem grünen Anlaufen schieden sich nach ungefähr einer halben Minute schwarze amorphe Flocken aus. Diese wurden scharf abgesaugt und in heissem Eisessig gelöst. Bei langsamem und gleichmässigem Abkühlen der Lösung bildeten sich schwarzbraune Kristalle. Bei weiterem Umkristallisieren wurde mit den einmal erhaltenen Kristallen geimpft. Wurde dies unterlassen, so fiel der Körper in der Regel amorph aus.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 155—156 ° und der Sinterungspunkt bei 151 °. Ausbeute 9 g.

Löslichkeit: gut löslich in Aceton,
mässig löslich in Pyridin, Nitrobenzol, Alkohol,
in der Hitze löslich in Eisessig, o-Dichlorbenzol.

Lösungsfarben: in konzentrierter Schwefelsäure: goldgelb,
in Aceton: blaugrün,
in Alkohol: blaugrün.

Analyse: $C_{18}H_{23}N_2J_3$ Ber. J 64,81 Gef. J 65,00 %.

Einwirkung von Alkali auf Tetramethyldiamino-diphenyl-methyl-carbenium-trijodid.

5 g Tetramethyldiamino-diphenyl - methyl - carbenium - trijodid wurden in 50 ccm reinem Pyridin gelöst. Zu der kalten Lösung wurden 10 ccm 2—n. Natronlauge gegeben und das Ganze wurde gut durchgeschüttelt. Dann wurde solange mit Wasser versetzt, bis die Emulsion von Lauge und Pyridin in eine homogene Lösung übergegangen war, worin ein bläulicher Niederschlag suspendiert war. Dieser wurde abgesaugt und dreimal aus Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 122,5—123,5 °. Ausbeute 0,45 g. Das Produkt zeigte mit Brom die für Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen charakteristische Anlauffarbe.

Eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

N-Methyl-monobrom-chinaldinium-bromid.

Zu einer Lösung von 3 g N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat in ca. 15 ccm Wasser wurden tropfenweise 4 ccm 20%ige Kalilauge gegeben und die ausgeschiedene gelbe Methylenbase in 100 ccm Aether aufgenommen.

Diese ätherische Lösung wurde nun langsam zu einer Lösung von 4 g = 1,3 ccm Brom in 100 ccm Aether gegeben. Nach Zugabe der ersten 20 ccm wurde solange zugewartet, bis das Tribromadditionsprodukt sich in Flocken abgeschieden hatte. Diese Vorsichtsmassnahme war nötig, weil das Additionsprodukt sich sonst als Öl abscheidet, das dann nur schwer zur Kristallisation zu bringen ist. Ebenso wurde immer nur ein Öl erhalten, wenn umgekehrt die Bromlösung zur Lösung der Methylenbase gegeben wurde. Nach Zugabe der gesamten Menge Brom wurde sofort unter Feuchtigkeits-

ausschluss abgesaugt und im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 150° (u. Z.). (Aus Eisessig umkristallisiert Schmelzpunkt 152° nach Rosenhauer).

Sofort nach dem Trocknen wurde das Präparat in 50 ccm reines Aceton gegeben. Aus der entstehenden klaren Lösung schied sich schon nach kurzer Zeit das N-Methyl-monobrom-chinaldiniumbromid kristallisiert aus. Die Kriställchen waren durch Spuren eines Zersetzungsproduktes rosa gefärbt. Die Rohausbeute betrug 65 %. Schmelzpunkt 202° ; bei $50-80^{\circ}$ wird die Substanz gelb, bei $150-190^{\circ}$ braunschwarz.

In kaltem Eisessig löste sich die Verbindung ohne nennenswerte Zersetzung mit gelbroter Farbe. In Wasser oder Alkohol bildete sich sofort ein intensiv violetter oder blauer Farbstoff noch unaufgeklärter Konstitution (nach Rosenhauer blau). Pyridin löste mit karminroter Farbe. Die Substanz war unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

Konzentrierte Schwefelsäure bildete unter HBr-Entwicklung eine klare, orangefarbene Lösung, beim Verdünnen mit Wasser trat weder Ausfällung noch Farbänderung ein. Beim Erhitzen der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure entwickelte sich reichlich Brom. Wurde nach Austreiben von allem Brom mit Wasser versetzt und anschliessend mit NaOH-Lösung alkalisch gemacht, so entstand ein Niederschlag von der gleichen violetten Färbung, die schon oben beobachtet wurde.

N-Methyl-brom-chinaldinium-perchlorat.

0,3 g N-Methyl-brom-chinaldinium-bromid wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und dazu 1 ccm 60%ige Perchlorsäure gegeben. Die klare Lösung wurde nun langsam mit 50 ccm Aether versetzt. Es schieden sich schwach rosa gefärbte Kristalle ab, die bei 156° schmolzen und bei weiterem Erhitzen explosionsartig verpufften.

Die Substanz ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

N-Methyl-monojod-chinaldinium-perjodid.

Zu einer Lösung von 3 g N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat in ca. 15 ccm Wasser wurden tropfenweise 4 ccm 20%ige Kalilauge gegeben und die ausgeschiedene gelbe Methylenbase wurde in 100 ccm Aether aufgenommen.

Die so erhaltene ätherische Lösung wurde nun langsam zu einer Lösung von 3,8 g Jod (2 Mol) in 80 ccm Aether gegeben. Es fiel allmählich ein braungelber, feiner Niederschlag aus, der mühelos abgesaugt werden konnte und sofort im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute 3,6 g (70 %). Schmelzpunkt 138° nach leichtem Sintern bei 135° .

Löslichkeit: löslich in Aceton, Pyridin und Essigsäure,
unlöslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

Konzentrierte Schwefelsäure zerstört den Körper unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Jod.

Analyse: $C_{11}H_{11}NJ_4$ Ber. C 19,85 H 1,65 J 76,34 %
Gef. C 19,89 H 1,64 J 76,21 %.

Einwirkung von Chlorjod auf N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin.

Zu einer Lösung von 3 g N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat in ca. 15 ccm Wasser wurden tropfenweise 4 ccm 20%ige Kalilauge gegeben und die ausgeschiedene Methylenbase wurde in 100 ccm Aether aufgenommen.

Diese ätherische Lösung wurde nun langsam zu einer Lösung von 4 g = 1,3 ccm Chlorjod in 100 ccm Aether gegeben. Nach einiger Zeit fiel ein braungelbes Öl an, das sich an den Gefäßwänden absetzte. Der Aether wurde abdekantiert und dann der dem Öl noch anhaftende Aether im Vakuum ausgetrieben, wobei Chlordämpfe nachgewiesen werden konnten. (Sie wurden in einer Vorlage in Wasser aufgenommen, diese Lösung wurde mit einer Natriumjodidlösung versetzt und das abgeschiedene Jod in Benzol aufgenommen: rotviolette Jodlösung). Joddämpfe konnten nicht beobachtet werden.

Die Ausbeute an harzigem Produkt konnte im Gefäß gewogen werden und betrug 4,1 g.

Das Additionsprodukt ist löslich in Aceton und Pyridin, schwach löslich in Eisessig. Versuche zur Säureabspaltung in Pyridin führten nur zu schwarzen Zersetzungsprodukten.

Einzig die Weiterverarbeitung als Pseudohalogen zeigte einen eindeutigen Erfolg.

N-Methyl- α -methyl-chinolinium-perjodat.

1,5 g N-Methyl- α -jodmethyl-chinolinium-trijodid wurden in einem 150 ccm 20%igen Perchlorsäure enthaltenden Erlenmeyerkolben aufgeschlämmt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad entwichen Säuredämpfe, welche im Wesentlichen aus Jodwasserstoffsäure bestanden, und auch schwache Joddämpfe. Nach sechs Stunden waren diese Reaktionen beendet; die noch heisse Lösung wurde von einem minimalen schlackenartigen Rückstand sorgfältig abfiltriert und abgekühlt. Dabei fielen lange, gelbgrüne Nadeln aus, die abgesaugt und mit Wasser und Aether gewaschen wurden. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 178,5—179,5°. Der Körper ist löslich in heissem Wasser, unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit goldgelber Farbe. Als Halogen wurde Jod nachgewiesen.

Analyse: $C_{11}H_{12}O_4NJ$ Ber. C 37,78 H 3,44 J 36,33 %
Gef. C 37,47 H 3,63 J 35,93 %.

Nachweis des Perjodations im N-Methyl-chinaldinium-perjodat.

1. Mit Mangansulfat und Phosphorsäure.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig 1938, S. 312.

a) Bei der Durchführung des Nachweises mit dem erhaltenen Perjodatkörper trat die gewünschte violette Farbe nur temporär auf, wohl deshalb, weil das entstehende Permanganat den organischen Rest sofort oxydierte. Die violette Farbe konnte jedoch einwandfrei beobachtet werden.

b) Der Perjodatkörper wurde in heissem Wasser gelöst und rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Lösung wurde, bevor Kristalle ausgefallen waren, sofort mit l-n. Natronlauge versetzt. Es wurde vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das entstandene gelbe Filtrat nach der obigen Vorschrift auf Perjodationen geprüft. Befund: Bleibende violette Farbe. Positiv.

c) Ein Blindversuch mit Perchlorsäure zeigte die Reaktion nicht.

2. Mit komplexem Kupfersalz. Ausführung b.

F. Feigl, Qual. Anal. mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl., Leipzig 1938, S. 313.

a) Blindprobe: deutliche permanganatviolette Farbe.

b) Probe mit der aus dem beschriebenen Perjodat durch Natronlauge erhaltenen wässrigen Lösung von Natriumperjodat: Es erscheint keine Violettfärbung. Positiv auf Perjodationen.

N-Methyl-chinaldinium-trijodid.

a) Die Wirkung des Additionsproduktes aus N-Methyl-2-methylen-dihydro-chinolin und Chlorjod als Pseudohalogen.

0,3 g des Additionsproduktes wurden in 20 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad langsam abgedampft. Am Ende entwich hierbei eine grössere Menge Tränengas, das im wesentlichen aus Halogenaceton bestand.

Der zurückbleibende, lackartige Belag wurde in 8 ccm heissem Aethanol aufgenommen und die Lösung dann abgekühlt.

Es kristallisierten schöne, lange, mahagonibraune Nadeln, die roh den Schmelzpunkt 135° zeigten.

Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt scharf bei $139,5^{\circ}$.

Analyse: $C_{11}H_{12}NJ_3$	Ber. C 24,51	H 2,25	J 70,65 %
	Gef. C 25,00	H 2,53	J 70,68 %

In konzentrierter Schwefelsäure zersetzte sich das N-Methyl-chinaldinium-trijodid und gab beim Erwärmen der Lösung reichlich Jod ab.

Es ist löslich in heissem Alkohol und Aceton, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Benzol, Aether und Wasser.

**b) Die Wirkung des Additionsproduktes aus
N-Methyl-2-methylen-dihydro-chinolin und
Jod als Pseudohalogen.**

0,5 g des Additionsproduktes wurden in 20 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad langsam abgedampft. Am Ende entwich hierbei eine grössere Menge Tränengas, im wesentlichen Halogenaceton. Der zurückbleibende, lackartige Belag wurde in 8 ccm heissem Aethanol gelöst und die Lösung abkühlen gelassen.

Es kristallisierten lange, mahagonibraune Nadeln aus, die roh den Schmelzpunkt 135° zeigten. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei $139,5^{\circ}$.

Eine Mischprobe des vorliegenden mit dem aus dem Chlorjod-Additionsprodukt erhaltenen Körper schmolz bei $138\text{--}139^{\circ}$. Die beiden Körper zeigten auch die gleichen Löslichkeitseigenschaften und das gleiche Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure.

Es dürfte also erwiesen sein, dass es sich auch hier um **N-Methyl-chinaldinium-trijodid** handelt.

**c) Aus N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat und
Jod-Jodkalium-Lösung.**

0,5 g N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat wurden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer sauren Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung versetzt. Es fiel augenblicklich ein braunes Produkt aus.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hatte dieses den Schmelzpunkt 139° ; es zeigte die gleichen Löslichkeitseigenschaften und das gleiche Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure wie die beiden aus den Additionsprodukten mit Jod und mit Chlorjod erhaltenen Körper. Die Mischschmelzpunkte mit diesen beiden Körpern lagen bei $138,5^{\circ}$.

Die Identität der drei Produkte ist also sichergestellt.

Fischer'sche Methylenbase und Jod.

0,2 g frisch destillierte, farblose Fischer'sche Methylenbase wurden in 10 ccm absolutem Aether gelöst und langsam unter stetem Umschütteln mit einer Lösung von 0,6 g Jod (vier Atome Jod auf ein Mol Base) in 12 ccm absolutem Aether versetzt.

Es entstand sofort eine ockerfarbene Fällung, die auch beim Absaugen unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss und sofortigem Trocknen im Hochvakuum nur einige Zeit beständig war. Nach ca. 5 Minuten hatte sie sich schon zu einer harzigen Masse zusammengeballt.

Schmelzpunkt ca. $55\text{--}59^{\circ}$ (Beobachtung schwierig) nach Schwarzfärbung bei $45\text{--}50^{\circ}$.

Das Additionsprodukt löste sich mit brauner Farbe in Pyridin. Zusatz von Wasser oder verdünnter Lauge bewirkte keine Ausfällung.

Der Körper wirkte jedoch eindeutig als Pseudohalogen, wie an anderer Stelle bewiesen wird, und es konnte ein Perchlorat gefasst werden.

Fischer'sche Methylenbase und Chlorjod.

0,5 g frisch destillierte, farblose Fischer'sche Methylenbase wurden in 40 ccm absolutem Aether gelöst und langsam unter stetem Umschütteln eine Lösung von 1,5 g = 0,50 ccm Chlorjod in 40 ccm absolutem Aether zugefügt.

Es fiel sofort ein ockergelbes, einheitliches Produkt aus, das nach dem Absaugen und Trocknen im Hochvakuum durchaus beständig war. Es hatte eine hellere Farbe als das Jodanlagerungsprodukt und ist in verschlossenem Gefäß nahezu unbeschränkt haltbar.

Der Schmelzpunkt lag bei 120—121 °.

Löslichkeit: gut löslich in Essigsäureanhydrid,
mässig löslich in Essigsäure,
wenig löslich in Methanol und Aethanol,
unter Zersetzung löslich in Pyridin und Aceton.

Wurde eine Lösung in Pyridin mit Wasser oder mit verdünnter Lauge versetzt, so konnte keine Fällung beobachtet werden.

In konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz zerstört unter Entwicklung von Säuredämpfen und wenig Joddämpfen, die beim Erwärmen reichlicher auftreten.

Analyse: $C_{12}H_{15}NCl_2J_2$ Ber. J 51,01 Gef. J 50,82 %.

1,3,3-Trimethyl-monojodmethyl-indolinium-perchlorat.

1. Aus dem Anlagerungsprodukt aus Jod und Fischer'scher Methylen-Base.

0,1 g des Jodanlagerungsproduktes wurden sofort nach dessen Fällung, bevor weitergehende Zersetzung eingesetzt hatte, in 7 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 3 ccm einer 30%igen wässrigen Natriumperchloratlösung versetzt. Das Gemisch wurde unter ganz leichter Erwärmung mit einem Glasstab gerührt, bis es homogen war und dann während 24 Stunden bei 0° stehen gelassen.

Es fiel ein schwarzes Perchlorat aus, das bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigte.

Das Perchlorat war unlöslich in Aether, Alkohol, Methanol, Benzol, Petrolaether, Chloroform und Wasser. In Aceton löste es sich mit weinroter Farbe.

Konzentrierte Schwefelsäure löste mit weinroter Farbe, beim Erwärmen der Lösung entwichen Joddämpfe.

Auf offener Flamme verpuffte das Perchlorat explosionsartig.

2 Aus dem Anlagerungsprodukt aus Chlorjod und Fischer'scher Methylen-Base.

0,1 g des Chlorjodanlagerungsproduktes wurden ganz analog wie unter 1. behandelt.

Auch hier fiel ein schwarzes Perchlorat aus, das bis 360° nicht schmolz.

Es zeigte die gleichen Löslichkeitseigenschaften und Lösungsfarben wie das oben beschriebene Perchlorat, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelten sich ebenfalls Joddämpfe.

Eine Mischprobe der beiden Substanzen schmolz nicht bis 360°. Analyse: $C_{12}H_{15}O_4NClJ$ Ber. J 31,80 Gef. J 31,57%.

1,3,3-Trimethyl-2-methyl-indolinium-trijodid.

1. Aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin.

0,3 g frisch destillierte, farblose Fischer'sche Methylen-Base wurden in 5 ccm 2-n. Salzsäure gelöst und dann mit 10 ccm Wasser verdünnt. Die so erhaltene Lösung wurde mit einer Jod-Jodkalium-Lösung in Wasser versetzt. Am Rande des Glases setzte sich ein schwarzes Öl ab, das beim Reiben aber sofort fest wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man braune Nadeln, die scharf bei 148,5° schmolzen.

Die Jodbestimmung nach Baubigny-Chavanne ergab:

Ber. J 68,6 Gef. J 68,1%.

Löslichkeit: unlöslich in Wasser, Benzol und Aether,
löslich in Aceton und Essigsäureanhydrid, in heissem Alkohol und Methanol.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entweichen Joddämpfe.

2. Aus dem Additionsprodukt aus Fischer'scher Methylen-Base und Jod.

0,2 g des Jodanlagerungsproduktes an Fischer'sche Methylen-Base wurden in 10 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad langsam abgedampft. Am Ende entwickelte sich hierbei ein stark zu Tränen reizendes Gas, das im wesentlichen aus Jodaceton bestand. Der braunschwarze, lackartige Rückstand wurde in 8 ccm heissem Alkohol aufgenommen. Aus der heissen von einem allfällig aufgetretenen unlöslichen Anteil abfiltrierten Lösung schied sich beim Abkühlen schwarzbraune Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag deren Schmelzpunkt bei 147,5°.

Die Substanz zeigte die gleichen Löslichkeitseigenschaften und das gleiche Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure wie das oben beschriebene 1,3,3-Trimethyl-2-methyl-indolinium-trijodid.

Ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

3. Aus dem Additionsprodukt aus Fischer'scher Methylen-Base und Chlorjod.

0,2 g des Chlorjodadditionsproduktes an Fischer'sche Methylen-Base wurden in 10 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel langsam auf dem Wasserbad abgedampft. Am Ende entwickelte sich ein stark zu Tränen reizendes Gas, im wesentlichen Halogenaceton.

Der braune, lackierte Rückstand wurde in 6 ccm heissem Alkohol aufgenommen. Aus der heissen, vom Unlöslichen abfiltrierten Lösung schieden sich beim Abkühlen schwarzbraune Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren scharf bei 148° schmolzen. Sie waren unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, löslich in heissem Alkohol, Aceton und Essigsäureanhydrid.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der salzsauren Fischer'schen Methylen-Base und Jod-Jodkalium hergestellten 1,3,3-Trimethyl-2-methyl-indolinium-trijodid ergab keine Depression. Auch das Verhalten in konzentrierter Schwefelsäure war das gleiche.

Versuch zur Jodierung von Dianisylaethylen.

a) Mit Kaliumchlorat in Alkohol.

5 g Dianisylaethylen und 5 g Kaliumchlorat wurden mit 150 ccm Alkohol erwärmt, wobei sich das Kaliumchlorat nur etwa zur Hälfte löste. Zu der noch heissen Lösung wurden dann 5 g Jod gegeben und das Ganze während 71 Stunden ununterbrochen auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Auch nach dieser langen Zeit hatte sich die dunkelbraune Lösung nicht aufgehellt. Es war also kein Jod verbraucht worden. Nach dem Abfiltrieren der Lösung wurde diese langsam mit einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt, bis die Jodfarbe verschwunden war. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte er den Schmelzpunkt $141,5^{\circ}$.

Ein Mischschmelzpunkt mit Dianisylaethylen zeigte keine Depression. Die Halochromie in konzentrierter Schwefelsäure war gleich wie beim Ausgangsmaterial.

b) Mit Quecksilberacetat in Eisessig.

1 g Dianisylaethylen und 1,5 g Quecksilber (2)-acetat wurden in 25 ccm heissem Eisessig gelöst. Zur heissen Lösung wurde langsam 1 g fein gepulvertes Jod gegeben. Die schwach gelbliche Lösung wurde durch den Jodzusatz nur wenig dunkler. Beim Abkühlen der Lösung nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen schieden sich zuerst dunkelgelbe Kristalle ab, die abgesaugt, getrocknet und als Quecksilberjodid (gelbe Modifikation) identifiziert wurden. (Durch Glühen konnte ein Quecksilberspiegel erhalten werden; in Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch gab die Substanz reichlich Jod ab; die gelbe Modifikation ging an der Luft langsam in die rote über).

Aus dem Filtrat schieden sich nach Zugabe von 5 ccm Wasser farblose Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Trocknen zeigten sie den Schmelzpunkt 140° .

Eine Mischprobe mit Dianisylaethylen zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Ebenso war die Halochromie in konzentrierter Schwefelsäure gleich wie beim Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Natriumjodid auf Dianisyl-bromaethan.

Dieser von Al Attar (Diss. Basel 1946, Seite 41) ausgeführte Versuch wurde wiederholt; es wurde ein weisses Produkt vom Schmelzpunkt 74° erhalten, das die von Al Attar beschriebenen Eigenschaften zeigte; erwärmt man es mit einer Lösung von Bichromat in Schwefelsäure, so kann eindeutig Jodentwicklung nachgewiesen werden.

Der Versuch Al Attars kann somit als bestätigt angesehen werden.

Versuch zur Darstellung von Dianisyl-dijodaethan aus Dianisyl-dichloraethan und Natriumjodid.

a) Auf dem Wasserbad.

2 g Dianisyl-dichloraethan und 2,6 g Natriumjodid wurden in 40 ccm Aceton gelöst, 14 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte gelbe Lösung wurde dann mit Wasser versetzt und die ausgefallenen Kristalle zweimal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 115° . (Ausgangsmaterial: 115°).

Jod konnte weder nach Baubigny-Chavanne noch durch Elementaranalyse nachgewiesen werden.

b) Im Bombenrohr.

2 g Dianisyl-dichloraethan und 2,6 g Natriumjodid wurden in 40 ccm Aceton gelöst und während 4 Stunden bei 140° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser fiel ein schwach gelbliches Produkt aus. Es wurde zweimal umkristallisiert. Die nun weisse Substanz schmolz bei $114,5^{\circ}$ und zeigte mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression.

Auch hier konnte weder nach Baubigny-Chavanne, noch durch Elementaranalyse Jod nachgewiesen werden.

Dianisylbromaethylen und Natriumjodid im Bombenrohr.

0,5 g Dianisylbromaethylen wurden mit 0,9 g Natriumjodid in 20 ccm Aceton gelöst und 6 Stunden im Bombenrohr bei 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei ein weisser, kristalliner Körper ausfiel, der nach zweimaligem Umkristallisieren bei 82° schmolz und mit dem Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 83°) keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Weder nach Baubigny-Chavanne noch durch Elementaranalyse konnte Jod nachgewiesen werden.

Diveratryl-brom-aethylen und Natriumjodid im Bombenrohr.

0,7 g Diveratryl-brom-aethylen und 0,7 g Natriumjodid wurden in 15 ccm Aceton gelöst und während 4 Stunden bei 140° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die nun braune Lösung mit

Wasser versetzt, wobei ein weisser Niederschlag entstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren bei 98° schmolz. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 99—100°) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Weder mit der Methode von Baubigny-Chavanne noch durch Elementaranalyse konnte Jod nachgewiesen werden.

1,1-Diphenyl-2-jod-aethylen.

8 g Diphenyl-monobrom-aethylen wurden in 30 ccm absolutem Aether gelöst und zu einer in voller Reaktion sich befindenden Grignard-Lösung von 2 g Magnesiumspänen und 1 ccm Aethyljodid in 50 ccm absolutem Aether langsam zufließen gelassen. Die Grignardierung des Diphenyl-brom-aethylens ging nun mit mässiger Geschwindigkeit vor sich. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch während 3 Stunden auf dem Wasserbad gelinde gekocht.

Die abgekühlte Lösung wurde nun sorgfältig vom Rest des Magnesiums und den Verunreinigungen abdekantiert und die so erhaltene, fast klare Lösung so lange unter guter Kühlung mit fein pulverisiertem Jod versetzt, bis dieses nicht mehr verbraucht wurde. Dieser Punkt war an der plötzlich auftretenden, kräftigen braunen Farbe leicht zu erkennen. Nun wurde unter weiterem Kühlen mit 100 ccm Wasser, dem 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt waren, versetzt. Die sich abtrennende Aetherlösung wurde dann mit einer Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt, um das überschüssige Jod zu entfernen. Die so erhaltene, klare, goldgelbe Lösung wurde mit wenig Calciumchlorid getrocknet und sodann der Aether vorsichtig abgedampft. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das in der Kälte über Nacht erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 5,1 g.

Die gesamte Menge wurde aus 75 ccm Aethanol umkristallisiert, wobei man schwach gelbliche Nadeln erhielt. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 40,5° (korrr.), nach schwachem Sintern bei 39°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 3,2 g.

Löslichkeit: unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, konzentrierter Salzsäure,
mässig löslich in Methanol, Aethanol, Petrolaether,
gut löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Pyridin, konzentrierter Schwefelsäure.

Lösungsfarbe: in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

Beim Erwärmen der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf ca. 100° entwickelten sich Joddämpfe.

Ebenso entwickelten sich Joddämpfe beim Erwärmen mit einer Lösung von viel Chlorzink in konzentrierter Salzsäure.

Analyse: $C_{12}H_{11}J$ Ber. J 41,50 Gef. J 41,37 %.

Oxydation des Diphenyl-jodaethylens zu Benzophenon.

Zur siedenden Lösung von 0,8 g Jodaethylen in 10 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 0,8 g Chromsäure in ebenfalls 10 ccm Eisessig gegeben. Die Oxydation war nach einigen Minuten beendet und die Chromsäure in dunkelgrünes Chromisalz übergegangen. Beim Eingiessen in Wasser entstand zunächst eine milchige Trübung, doch ballte sich das Produkt nach kräftigem Schütteln zusammen und liess sich dann leicht absaugen. Das so erhaltene, graugelbe Pulver wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 44°. Reinstes Benzophenon schmilzt bei 48°.

Identifizierung des Benzophenons durch Überführung in das Phenylhydrazon.

Zu einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin-chlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser wurde die Lösung des erhaltenen Benzophenon in 5 ccm absolutem Alkohol gegeben. Um das Benzophenon ganz in Lösung zu bringen, wurden dem Gemisch noch 8 ccm absoluter Alkohol zugefügt. Das Ganze wurde auf dem Wasserbad während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. Es schied sich ein Öl ab, das nach dem Erstarren zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt des Phenylhydrazons des Benzophenons zeigte (136°, uncorr.).

Versuch zur Grignardierung und anschliessenden Jodierung von Dianisylbromaethylen.

5 g Dianisylbromaethylen und 1 g aktivierte Magnesiumspäne wurden in 50 ccm absoluten Aether gegeben. Diesem Gemisch wurde, um die Grignardierung des Bromaethylens in Gang zu bringen, 1 ccm Aethyljodid zugesetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch während 2½ Stunden auf dem Wasserbad gelinde weitergekocht. Nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Magnesium und den entstandenen Verunreinigungen wurde die Lösung so lange mit fein pulverisiertem Jod versetzt, bis dieses nicht mehr verbraucht wurde, was an der plötzlich auftretenden Braunfärbung erkenntlich war. Dieser Punkt wurde sehr schnell erreicht. Die Aetherlösung wurde dann mit 2-n. Schwefelsäure versetzt und nach dem Abtrennen im Scheidetrichter noch mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt, um das überschüssige Jod zu entfernen. Die gelbliche Aetherlösung wurde nach kurzem Trocknen über Calciumchlorid im Vakuum eingedampft und der sirupöse Rückstand in 50 ccm Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen der heissen Alkohollösung entstand ein grünlicher Niederschlag, welcher bei 154° schmolz.

Beim Umkristallisieren dieses Produkts zeigte es sich, dass es in eine in Alkohol schwer lösliche und eine zweite, in Alkohol leichter lösliche Verbindung getrennt werden konnte.

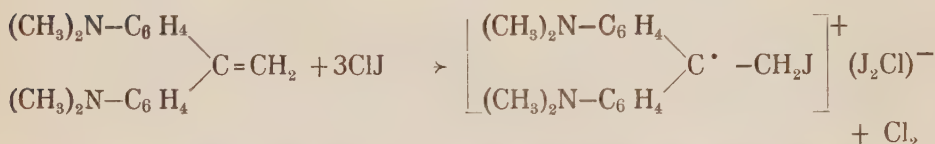
1. Der in Alkohol schwer lösliche Körper schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei $203\text{--}203,5^{\circ}$. Eine Mischprobe mit Dianisylstilben zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Ebenso war die Halochromie in Schwefelsäure gleich.
2. Das in Alkohol leichter lösliche Produkt schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei $143\text{--}144^{\circ}$. Eine Mischprobe mit Dianisylaethylen zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Die Halochromie in konzentrierter Schwefelsäure war ebenfalls rot-orange.

Zusammenfassung

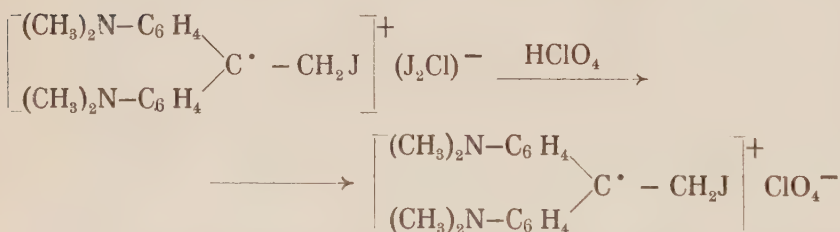
1. Es wurde die Einwirkung von Chlorjod auf einseitig positivierte Aethylene untersucht. Mit Diphenyl-, Dianisyl- und Diveratrylaethylen findet keine Einwirkung statt. Dagegen gelang es Additionsprodukte aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen, Tetramethyldiaminodiphenyljodaethylen, N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin, und 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin zu fassen.

Das Jod wird an die CH_2 -Gruppe addiert, während das Chlor negativionoid zur Salzbildung beiträgt, und mit Überschüssen von Chlorjod z. T. komplizierte Polyhalogenidanionen bildet.

Bei Tetramethyldiaminodiphenylaethylen verläuft der Umsatz nach der Gleichung:

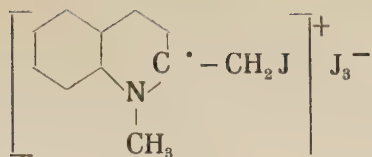


Die Konstitution der Chlorjodadditionsprodukte ergibt sich auch dadurch, dass sich durch doppelte Umsetzung das Anion gegen ClO_4^- vertauschen lässt, sodass Jodperchlorate erhalten werden, z. B.:



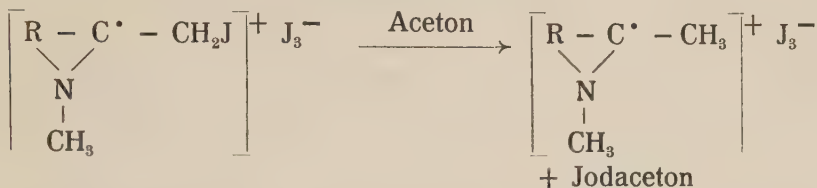
2. Die Einwirkung von Brom und Jod auf N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin, und von Jod auf 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin wurde untersucht. Aus N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin entsteht zunächst ein Polybromid, das unter Bromabgabe in ein Bromobromid übergeht. Mit Jod ist ein Jodo-trijodid erhalten worden.



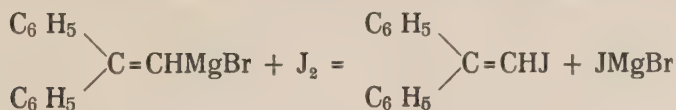


Das Indolinaethylen gibt ein Jodotrijodid.

3. Die Additionsprodukte von Chlorjod und Jod an N-Methyl-2-methylendihydrochinolin und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin wirken auf Aceton jodierend, wobei das β -ständige Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.



4. Es wird gefunden, dass das Additionsprodukt von Jod an N-Methyl-2-methylendihydrochinolin durch Einwirkung von Perchlorsäure in N-Methyl-chinaldinium-perjodat übergeht.
5. Die Synthese von 1,1-Diphenyl-2-jodaethylen wird durchgeführt durch Einwirkung von Jod auf Diphenylvinylmagnesiumbromid:



Lebenslauf

Am 21. Oktober 1921 wurde ich, Rolf Gross von Zurzach (Aargau), als Sohn des Kaufmanns Dr. Walter Gross und seiner Ehefrau Trudy, geb. Lütischg, geboren. Nach Beendigung der Primar- und Mittelschule in Basel trat ich im Frühling 1938 auf Grund einer Aufnahmeprüfung in die Oberstufe des Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasiums zu Basel ein, welches ich 1942 mit dem Reifezeugnis verliess. Kurz darauf begann ich meine Studien an der Universität Basel vorerst in den Fächern Physik, Mathematik, Astronomie und Philosophie. Zu Beginn des Jahres 1944 legte ich das Nebenfachexamen in Physik ab, und begann kurz darauf das Studium in Chemie als Hauptfach. Im Wintersemester 1945/46 bestand ich das anorganische Vorexamen, und im Mai des gleichen Jahres 1946 das Nebenfachexamen in Physikalischer Chemie. Im April 1947 begann ich mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, welche am Anfang des Wintersemesters 1949/50 abgeschlossen wurde. Im Juni 1949 legte ich als drittes Nebenfachexamen dasjenige in Nationalökonomie ab.

Während meinem Studium besuchte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren: A. Ostrowski, O. Spiess, P. Huber, W. von den Steinen, H. Schmalenbach, Th. Niethhammer, H. Zicken-draht, M. Fierz, M. Wehrli, W. Kuhn, H. Erlenmeyer, R. Wizinger, T. Reichstein, E. Schlittler, V. Wagner, E. Salin und T. Brogle.

